



Mylene Simões Cadete Desenvolvimento de um novo produto à base de PET



Mylene Simões Cadete Desenvolvimento de um novo produto à base de PET

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho, professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Victor Fernando Santos Neto, professor auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e em ambiente industrial da Engenheira Marlene Gomes Pedrosa, LifePoly, Unipessoal Lda.

Com o apoio dos projetos:
UID/EMS/00481/2013-FCT e
CENTRO-01-0145-FEDER-022083

o júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Victor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento a todos os que contribuíram de alguma forma para a realização da minha dissertação e ao longo de todo o meu percurso académico.

Em primeiro lugar, agradecer aos meus orientadores: Professor Doutor João Coutinho, Professor Doutor Victor Neto, e Engenheira Marlene Pedrosa, por toda a orientação científica, disponibilidade e apoio ao longo da realização da minha dissertação.

À Professora Doutora Ana Barros por todo o encorajamento e disponibilidade para me ajudar.

Ao Engenheiro Festas do Departamento de Mecânica pela maquinação da câmara utilizada no procedimento experimental. E ao futuro Engenheiro Samuel Cadete pelos desenhos técnicos apresentados no trabalho.

Um especial agradecimento ao Engenheiro Pedro Carvalho por toda a ajuda e orientação, disponibilidade e paciência.

À Engenheira Ana Caço e Engenheira Mónia Martins pela disponibilidade de realizar os testes térmicos, à Engenheira Celeste Azevedo pela disponibilidade de realizar as análises por espectroscopia de infravermelho. Foram sem dúvida uma grande ajuda para a compreensão dos resultados.

À Professora Doutora Mónica Correia pela disponibilidade de realizar testes de condutividade térmica e ao Engenheiro Ricardo Beja pela ajuda nos ensaios de compressão.

Aos meus companheiros de curso e amigos quero agradecer por todos os momentos ao longo destes 5 anos, com certeza que será uma etapa da minha vida que nunca irei esquecer. Obrigada por tudo!

O meu especial agradecimento ao Miguel Silva, obrigada por todo o companheirismo, pela força e apoio incondicional durante todo o meu percurso académico.

Por último, quero agradecer à minha família pelo apoio e motivação ao longo destes 5 anos, mas especialmente aos meus pais, por tudo o que fizeram por mim, sem vocês nada teria sido possível. Obrigada por serem o meu exemplo!

palavras-chave

PET, reciclagem, espuma, processo físico, azoto

resumo

Com o aumento da utilização dos plásticos, atualmente existe uma preocupação com o desperdício de material, surgindo assim uma série de desafios e oportunidades para o setor de gestão de resíduos.

O trabalho realizado foi ao encontro de uma necessidade da empresa LifePoly tendo como objetivo desenvolver uma espuma à base de poli(tereftalato de etileno), PET. Neste trabalho o desenvolvimento da espuma foi efetuado de forma descontínua com recurso a azoto, N_2 , como agente de expansão.

Como matéria-prima a empresa disponibilizou dois tipos de poli(tereftalato de etileno) reciclado, RPET, no entanto ao fundir as amostras verificou-se que estas degradavam com a temperatura tornando assim a sua utilização inviável. Deste modo, o RPET utilizado no procedimento experimental foi proveniente de garrafas e garrafões de água preparado manualmente.

Numa primeira fase foram caracterizadas diferentes amostras de PET recorrendo às técnicas calorimetria diferencial de varrimento, DSC, análise mecânica dinâmica, DMA, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR e análise termogravimétrica, TGA. Pelos resultados obtidos e comparando com a literatura concluiu-se que as amostras de RPET proveniente de garrafas cedido pela empresa, RPETg, e preparado manualmente, RPETm, são constituídas por PET. Pelo contrário o RPET proveniente de embalagens pós-industriais apresentou duas temperaturas de transição vítrea e duas temperaturas de fusão não sendo característico do poliéster em estudo. Pelo estudo do espectro desta amostra confirmou-se que esta não apresenta unicamente PET na sua constituição.

Para se obter a espuma utilizou-se uma célula de alta pressão onde se colocou a amostra de RPETm previamente seca, de seguida procedeu-se à injeção de gás e aumento gradual de temperatura o que permitiu a fusão do polímero e a solubilização de gás na amostra. À temperatura de formação de espuma despressuriza-se a célula obtendo-se o produto desejado.

Neste trabalho estudou-se o efeito das variáveis temperatura e pressão na formação de espuma. De modo a avaliar o comportamento das espumas estudou-se a morfologia, a resposta à deformação quando exposta à compressão e a sua condutividade térmica associada.

Pelos resultados obtidos verificou-se que as variáveis estudadas influenciam o produto final. Após análise da morfologia é possível concluir que operar a uma pressão superior resulta uma distribuição mais heterogênea quanto aos diâmetros dos poros e estes apresentam uma dimensão superior. Assim, derivado aos maiores diâmetros, as espumas formadas a uma pressão superior apresentam um valor de condutividade térmica também superior.

keywords

PET, recycling, foam, physical process, nitrogen

abstract

With the increase in the use of plastics, there is currently a concern with the waste of material, resulting in a series of challenges and opportunities for the waste management sector.

The work fulfilled was to meet a need of LifePoly company aiming to develop a foam based on poly(ethylene terephthalate), PET. In this work the foam development was carried out in a discontinuous way with nitrogen, N₂ as expansion agent.

As a raw material, the company made available two types of recycled poly(ethylene terephthalate), RPET, however, when the samples were melted, it was verified that they degraded with the temperature, thus making its use impracticable. Thus, the RPET used in the experimental procedure came from bottles of water manually prepared.

In the first phase different PET samples were characterized using the differential scanning calorimetry, DSC, dynamic mechanical analysis, DMA, Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR and thermogravimetric analysis, TGA techniques. By the results obtained and comparing with the literature it was concluded that the samples of RPET from bottles ceded by the company, RPETg, and prepared manually, RPETm, are constituted by PET. In contrast, RPETp.i showed two glass transition temperatures and two melting temperatures not being characteristic of the polyester under study. By the study of the spectrum of this sample it was confirmed that it does not contain only PET in its constitution.

In order to obtain the foam, a high pressure cell was used to place the previously dried RPETm sample, followed by gas injection and gradual temperature increase, which allowed the polymer to melt and the solubilization of gas in the sample. At the foaming temperature the cell is depressurised to give the desired product.

In this work the effect of the temperature and pressure on the foam formation was studied. In order to evaluate the behavior of the foams, the morphology, the response to the deformation when exposed to the compression and its associated thermal conductivity were studied.

The results obtained showed that the variables studied influence the final product. After analysis of the morphology it is possible to conclude that operating at a higher pressure results in a more heterogeneous distribution with respect to the pore diameters and these have a larger dimension. Thus, due to the larger diameters, the foams formed at a higher pressure exhibit a higher thermal conductivity value.

Índice

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | VIII |
| TABELAS | X |
| ACRÓNIMOS..... | XI |
| NOMENCLATURA | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Enquadramento e Objetivos | 1 |
| 1.2. Organização da dissertação | 2 |
| 1.3. A empresa | 3 |
| 2. ESTADO DA ARTE | 4 |
| 2.1. Reciclagem..... | 4 |
| 2.2. Poli(tereftalato de etileno) | 6 |
| 2.2.1 Processos de síntese | 7 |
| 2.2.2 Propriedades | 9 |
| 2.2.3 Usos..... | 9 |
| 2.3. Reciclagem do PET | 10 |
| 2.3.1 Contaminações..... | 10 |
| 2.3.2 Métodos | 11 |
| 2.3.2.1 Reciclagem mecânica | 12 |
| 2.3.2.2 Reciclagem química..... | 12 |
| 2.3.2.3 Aditivos..... | 14 |
| 2.4. Espumas | 16 |
| 2.4.1 Classificação | 17 |
| 2.4.2 Processos de formação | 18 |
| 2.4.2.1 Espuma mecânica..... | 18 |
| 2.4.2.2 Espuma química | 18 |
| 2.4.2.3 Espuma física..... | 21 |
| 2.4.2.4 Adição de esferas de vidro oco | 22 |
| 2.4.2.5 Aditivos em espumas | 22 |
| 2.4.3 Métodos de produção..... | 23 |
| 2.4.3.1 Extrusão | 23 |
| 2.4.3.2 Produção por lote | 23 |
| 2.4.3.3 Moldagem por injeção | 24 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1. Materiais | 25 |
| 3.2. Caracterização da matéria-prima | 28 |
| 3.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento - DSC | 28 |
| 3.2.2 Análise mecânica dinâmica - DMA | 28 |
| 3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier - FTIR | 29 |
| 3.2.4 Análise termogravimétrica – TGA | 29 |
| 3.3. Método de produção de espuma | 30 |
| 3.4. Caracterização do produto..... | 33 |
| 3.4.1 Caracterização textural | 33 |
| 3.4.2 Ensaio de compressão | 33 |
| 3.4.3 Ensaio de condutividade térmica | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 35 |
| 4.1. Caracterização dos materiais | 35 |
| 4.1.1 Calorimetria diferencial de varrimento - DSC | 35 |
| 4.1.2 Análise mecânica dinâmica - DMA | 38 |
| 4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier - FTIR | 40 |
| 4.1.4 Análise termogravimétrica - TGA | 42 |
| 4.2. Método de produção de espuma | 44 |
| 4.3. Caracterização do produto..... | 46 |
| 4.3.1 Caracterização textural | 46 |
| 4.3.2 Ensaio de compressão | 51 |
| 4.3.3 Ensaio de condutividade térmica | 54 |
| 5. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO | 55 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 57 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - MISSÃO, VISÃO, VALORES E POLÍTICA DA EMPRESA LIFE POLY..... | 3 |
| FIGURA 2 – FÓRMULA DE ESTRUTURA DE PET. [10] | 6 |
| FIGURA 3 - PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DO PROCESSO SÍNTESE DO PET. | 8 |
| FIGURA 4 - REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO.[13] | 8 |
| FIGURA 5 - MERCADO GLOBAL DE PET EM 2015.[16]..... | 9 |
| FIGURA 6 - PRINCIPAIS CONTAMINANTES NAS GARRAFAS DE PET. [23]..... | 11 |
| FIGURA 7 - REAÇÃO DO EXTENSOR DE CADEIA PMDA COM PET..... | 14 |
| FIGURA 8 – FÓRMULA DE ESTRUTURA DE AZ. | 19 |
| FIGURA 9 – FÓRMULA DE ESTRUTURA DE OBSH. | 20 |
| FIGURA 10 – FÓRMULA DE ESTRUTURA DE 5-PT. | 20 |
| FIGURA 11 – AMOSTRAS DE RPET TRITURADO CEDIDO PELA LIFE POLY. | 25 |
| FIGURA 12 - RPETG APÓS AQUECIMENTO NA CÉLULA. | 26 |
| FIGURA 13 - COMPORTAMENTO DO RPETG COM A TEMPERATURA..... | 26 |
| FIGURA 14 - COMPORTAMENTO DO RPETp.I COM A TEMPERATURA. | 27 |
| FIGURA 15 - AMOSTRAS DE PET UTILIZADO. | 27 |
| FIGURA 16 - EQUIPAMENTO DE DSC DA MARCA PERKIN ELMER À ESQUERDA E DSC DA MARCA HITACHI COM CÂMARA ACOPLADA À DIREITA. | 28 |
| FIGURA 17 - EQUIPAMENTO DE FTIR. | 29 |
| FIGURA 18 - EQUIPAMENTO DE TGA. | 29 |
| FIGURA 19 - DESENHOS TÉCNICOS DA CÉLULA DE ALTA PRESSÃO UTILIZADA DURANTE OS ENSAIOS EXPERIMENTAIS..... | 30 |
| FIGURA 20 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL..... | 31 |
| FIGURA 21 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO UTILIZADO..... | 32 |
| FIGURA 22 – LUPA DIGITAL UTILIZADA PARA ESTUDAR A MORFOLOGIA DAS ESPUMAS..... | 33 |
| FIGURA 23 – EQUIPAMENTO DE ENSAIOS DE COMPRESSÃO..... | 34 |
| FIGURA 24 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA. | 34 |
| FIGURA 25 - CURVA DSC DO RPET PÓS-INDUSTRIAL CEDIDO PELA LIFE POLY. | 36 |
| FIGURA 26 - CURVA DSC DO RPET DE GARRAFA CEDIDO PELA LIFE POLY..... | 36 |
| FIGURA 27 - CURVA DSC DO RPET DE GARRAFA PREPARADO MANUALMENTE..... | 37 |
| FIGURA 28 - CURVA DMA DO RPET PÓS-INDUSTRIAL CEDIDO PELA LIFE POLY. | 39 |
| FIGURA 29 - CURVA DMA DO RPET DE GARRAFA CEDIDO PELA LIFE POLY..... | 39 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 30 - ESPECTROS FTIR DOS TIPOS DE RPET UTILIZADOS, EM QUE A 1ª CURVA CORRESPONDE AO RPET PÓS-INDUSTRIAL CEDIDO PELA LIFEPLY, A 2ª CURVA CORRESPONDE AO RPET DE GARRAFA CEDIDO PELA LIFEPLY E A 3ª CURVA CORRESPONDE AO RPET DE GARRAFA PREPARADO MANUALMENTE. | 41 |
| FIGURA 31 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR DE PVC E RPET PÓS-INDUSTRIAL CEDIDO PELA LIFEPLY. | 42 |
| FIGURA 32 – RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE TGA, ONDE AS CURVAS A TRACEJADO CORRESPONDEM À PERDA DE MASSA E AS CURVAS CONTÍNUAS À DTG..... | 43 |
| FIGURA 33 - RESULTADO OBTIDO USANDO UMA TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DE ESPUMA ENTRE 230-250 °C. | 44 |
| FIGURA 34 - COMPARAÇÃO DAS ESPESSURAS OBTIDAS EM CADA EXPERIÊNCIA. | 45 |
| FIGURA 35 - ESPUMAS OBTIDAS NO TRABALHO DESENVOLVIDO. | 46 |
| FIGURA 36 - MORFOLOGIA OBTIDA NO ENSAIO A..... | 47 |
| FIGURA 37 - MORFOLOGIA OBTIDA NO ENSAIO B. | 47 |
| FIGURA 38 - MORFOLOGIA OBTIDA NO ENSAIO C. | 48 |
| FIGURA 39 – DIMENSÃO DOS POROS NOS ENSAIOS EFETUADOS. | 49 |
| FIGURA 40 - DISTRIBUIÇÃO DA DIMENSÃO DE POROS NO ENSAIO A. | 49 |
| FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÃO DA DIMENSÃO DE POROS NO ENSAIO B. | 49 |
| FIGURA 42 - DISTRIBUIÇÃO DA DIMENSÃO DE POROS NO ENSAIO C. | 50 |
| FIGURA 43 - CURVA TÍPICA DE COMPRESSÃO-DEFORMAÇÃO DE UMA ESPUMA PLÁSTICA. [50]..... | 51 |
| FIGURA 44 – CURVA COMPRESSÃO-DEFORMAÇÃO OBTIDA NOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO ÀS ESPUMAS A, B E C..... | 52 |

Tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - NOMES COMERCIAIS DO PET E OS SEUS FABRICANTES. | 6 |
| TABELA 2 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO PET. | 9 |
| TABELA 3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS ESPUMAS POLIMÉRICA. | 17 |
| TABELA 4 - VALORES DE T _g , T _m , ENTALPIAS E GRAU DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS DE RPET. | 37 |
| TABELA 5 - DIMENSÕES OBTIDAS EM CADA EXPERIÊNCIA, EM QUE A B E C CORRESPONDEM RESPECTIVAMENTE AO COMPRIMENTO, LARGURA E ESPESSURA DA ESPUMA RESULTANTE. | 45 |
| TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS DOS DIÂMETROS DOS POROS. | 48 |
| TABELA 7 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA, DIFUSIVIDADE TÉRMICA E CALOR ESPECÍFICO OBTIDO PARA AS ESPUMAS NOS ENSAIOS A E B. | 54 |

Acrónimos

| | |
|-----------------|---|
| ABFA | Azodicarbonamida |
| ABS | Acrilonitrila butadieno estireno |
| ACA | Azodicarbonamida |
| Az | Azodicarbonamida |
| BHET | Bis(2-hidroxietileno) |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| DEG | Dietilenoglicol |
| DMA | Análise mecânica dinâmica |
| DMT | Éster tereftalato de dimetileno |
| DSC | Calorimetria diferencial de varrimento |
| EG | Etileno glicol |
| EVA | Espuma vinílica acetinada |
| LDPE | Polietileno de baixa densidade |
| OBSH | 4-4'-oxibis(benzeno sulfonil hidrazida) |
| PE | Polietileno |
| PEG | Polietilenoglicol |
| PET | Poli(tereftalato de etileno) |
| PG | Propilenoglicol |
| PMDA | Dianidrido pirorelítico |
| PP | Polipropileno |
| PS | Poliestireno |
| PVC | Poli(cloreto de vinilo) |
| RPET | Poli(tereftalato de etileno) reciclado |
| RPETg | Poli(tereftalato de etileno) reciclado de garrafas |
| RPETm | Poli(tereftalato de etileno) reciclado preparado manualmente |
| RPETp.i | Poli(tereftalato de etileno) reciclado de embalagens pós-industrial |
| SSP | Polimerização no estado sólido |
| TCE | Tetracloroetileno |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| TMA | Anidrido trimelítico |
| TPA | Ácido tereftálico |
| UE | União europeia |

| | |
|-------|----------------------|
| 4-CBA | 4-carboxibenzaldeído |
| 5-PT | 5-feniltetrazole |

Nomenclatura

| | |
|----------------|---|
| a | Comprimento (mm) |
| b | Largura (mm) |
| c | Espessura (mm) |
| P | Pressão (bar) |
| T | Temperatura (°C) |
| t | Tempo (s) |
| T _g | Temperatura de transição vítrea (°C) |
| T _m | Temperatura de fusão (°C) |
| V | Volume (mm ³) |
| χ_c | Grau de cristalinidade (%) |
| ΔH_f | Calor de fusão da amostra (J/g) |
| ΔH_f^0 | Calor de fusão do polímero 100 % cristalino (J/g) |

1. Introdução

Neste primeiro capítulo expõe-se a motivação da realização deste trabalho fazendo o respetivo enquadramento. Os objetivos principais também se encontram referidos. A organização desta dissertação e uma breve apresentação da empresa encontram-se na parte final.

1.1. Enquadramento e Objetivos

Com as atuais tendências de aumento populacional, crescimento da procura e pressão dos recursos naturais existe uma necessidade crescente das sociedades modernas progredirem para um paradigma mais sustentável, uma economia mais “verde” que assegure o desenvolvimento económico. O modelo económico atual baseado numa economia linear de extração, produção e eliminação distingue-se de um novo conceito de uma economia circular apresentada como o caminho para a mudança tendo como objetivo enfrentar os problemas ambientais e sociais decorrentes da globalização. [1]

O modelo de economia circular encontra-se focado na manutenção do valor de produtos e matérias durante o maior período de tempo possível no ciclo económico. Apresenta benefícios a curto prazo e oportunidades a longo prazo como a volatilidade no preço das matérias-primas, novas relações com o cliente, melhorar a competitividade da economia e contribuir para a conservação do capital natural com a redução de emissões e resíduos. [1]

Neste contexto surgiu o tema desta dissertação, em que se pretende desenvolver um novo produto tendo como matéria-prima poli(tereftalato de etileno), PET, em fim de vida. O trabalho proposto pela empresa LifePoly teve como objetivo o desenvolvimento de uma espuma 100 % produzida a partir de PET reciclado com o intuito de utilizar o produto final em isolamento.

Inicialmente analisou-se o estado da arte com especial indecência nas técnicas existentes para a produção de espumas. Devido ao grande interesse nos processos de formação de espumas poliméricas algumas técnicas foram desenvolvidas entre elas espuma química e espuma física. Devido ao custo dos agentes espumantes químicos e à maior facilidade de operar com agentes físicos o desenvolvimento da espuma deste trabalho foi realizado tendo como base o conceito de espuma física.

Neste trabalho além do desenvolvimento de um novo produto pretendeu-se numa fase inicial caracterizar as matérias-primas fornecidas e no final caracterizar o produto obtido estudando a sua morfologia, o comportamento da espuma quando submetida à compressão e a sua condutividade térmica.

1.2. Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos, sendo que neste primeiro capítulo de notas introdutórias é exposto o objetivo do trabalho.

O capítulo dois corresponde à análise do estado da arte destacando-se como temas principais: o poli(tereftalato de etileno), a sua reciclagem e os processos de produção de espuma.

No capítulo três são descritos os procedimentos experimentais deste trabalho, incluindo as matérias-primas utilizadas e os ensaios efetuados de modo a caracterizar as matérias-primas e o produto final.

No capítulo quatro apresentam-se os resultados obtidos e a respetiva discussão.

No capítulo cinco encontram-se as principais conclusões do trabalho desenvolvido e sugestões de trabalhos futuros.

No final encontram-se todas as referências bibliográficas utilizadas ao longo da presente dissertação.

1.3. A empresa

A LifePoly é uma unidade de produção que efetua a valorização dos polímeros provenientes de operações de gestão de resíduos, tendo em vista a produção de matéria-prima secundária para a indústria de transformação de plásticos. A atividade centra-se no fim do ciclo de vida do produto. E deste modo, apoia as empresas, nomeadamente na fase de conceção e desenvolvimento de um novo produto, tecnologia ou matéria-prima, a contribuir para soluções da reciclagem do mesmo, tornando assim as empresas cada vez mais sustentáveis, amigas do ambiente e maximizando a circularidade económica das matérias-primas.

Situada em Oiã, concelho de Oliveira do Bairro, distrito de Aveiro a LifePoly foi criada em Setembro de 2016, após três anos de projeto e de amadurecimento de ideias. Começou a sua atividade em Março de 2017 e já em Setembro do mesmo ano iniciou o processo de certificação do produto. Atualmente a LifePoly, compra resíduos plásticos e transforma-os através de um tratamento mecânico em escamas ou *flakes*, para utilização industrial.

A LifePoly pretende ser uma referência no mercado da reciclagem e valorização de polímeros, regendo-se pela missão, visão e valores apresentados na Figura 1. Com a produção de matéria-prima secundária certificada, esta irá integrar o desenvolvimento de um novo produto iniciando assim um novo ciclo de vida, contribuindo de forma ativa para o desenvolvimento de modelos de negócio circulares.

Recorrendo às técnicas disponíveis desenvolve parcerias com várias entidades, nomeadamente empresas e universidades onde se encontram em estudo projetos para a reciclagem de novos polímeros, novas técnicas de reciclagem e valorização e/ou novos produtos. Deste modo o trabalho aqui realizado vai ao encontro das necessidades da empresa desenvolvendo um novo produto, tendo em vista a reutilização de resíduos de PET.

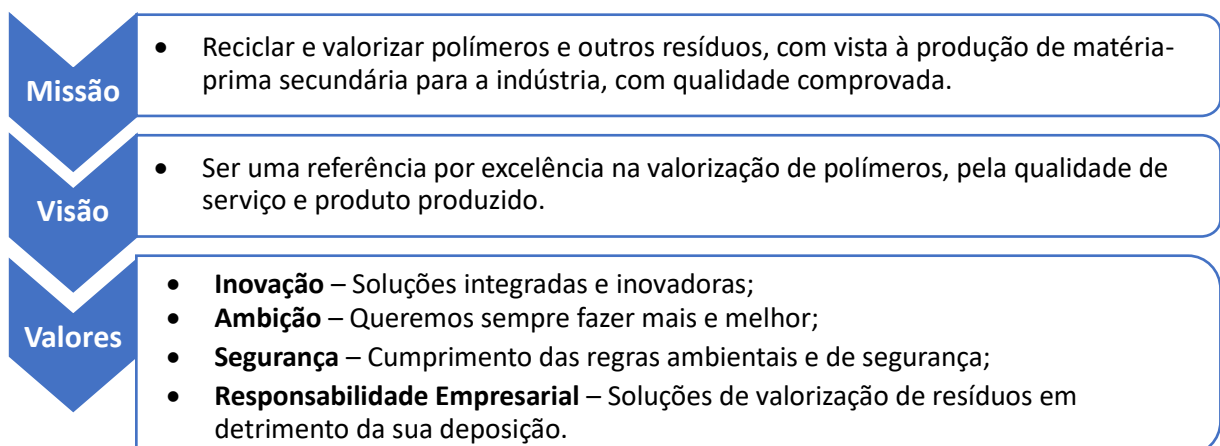


Figura 1 - Missão, Visão, Valores e Política da empresa LifePoly.

2. Estado da Arte

Neste capítulo são abordados os tópicos necessários para se atingir os objetivos propostos. Inicialmente realiza-se um enquadramento focado na matéria-prima, neste caso o PET e os seus processos de reciclagem. Na última seção descrevem-se os principais processos de produção de espumas.

2.1. Reciclagem

A produção de materiais plásticos começou a desenvolver-se em escala industrial nas décadas de 1940 e 1950, desde que foram descobertas várias rotas para a produção de polímeros a partir de fontes petroquímicas. Nos últimos 15 anos, a produção anual global de plásticos duplicou, atingindo aproximadamente 300 milhões de toneladas em 2013.

Os plásticos são derivados do petróleo, com cerca de 4 % da produção anual sendo convertida diretamente em plásticos. Além disso a produção de plásticos também requer energia, que está diretamente associada ao consumo de combustíveis fósseis. No entanto, também pode argumentar-se que o uso de plásticos leves pode reduzir o uso de combustíveis fósseis, por exemplo, no caso dos transportes em que os plásticos substituem materiais convencionais mais pesados, como o vidro ou aço.

Ao longo dos últimos 60 anos, a produção de plásticos aumentou e diversificou-se pela sua natureza barata, polivalente, durável e leve. Essas características levam ao consumo de materiais plásticos que continuarão a crescer nos próximos anos. No entanto, com o aumento da sua produção surge o aumento do desperdício criando uma série de desafios, bem como oportunidades para o setor de gestão de resíduos. [2][3]

Segundo a Comissão Europeia, cerca de 25,8 milhões de toneladas de resíduos de plástico são gerados na Europa a cada ano, sendo que menos de 30 % desses resíduos são recolhidos para reciclagem. Desse montante, uma parte significativa é enviada para tratamento em países terceiros, com normas ambientais menos exigentes. Assim, o potencial de reciclagem de resíduos de plástico permanece em grande parte inexplorado. A reutilização e reciclagem de plásticos em fim de vida é muito baixa, particularmente em comparação com outros materiais como papel, vidro ou metais.

Em dezembro de 2015, a Comissão Europeia adotou um plano de ação da UE para uma economia circular, onde se identificam os plásticos como uma prioridade e se compromete a "preparar uma estratégia que atenda aos desafios colocados pelos plásticos em toda a cadeia de valor e tendo em conta todo o ciclo de vida". Em 2017, a Comissão assegurou que se concentraria na produção e uso de plásticos e trabalharia no sentido de garantir que todas as embalagens plásticas sejam recicláveis

até 2030. O uso de plásticos reciclados pode reduzir a dependência da extração de combustíveis fósseis para a produção de plásticos e consequentemente, reduzir as emissões de CO₂. [4]

A reciclagem de plásticos é um método que permite reduzir o impacto ambiental e o esgotamento de recursos, podendo também diminuir o uso de energia e material por unidade de produção e, portanto, produzir uma melhor ecoeficiência. [3]

A terminologia para reciclagem de plásticos é complexa e, por vezes, confusa devido à ampla gama de atividades de reciclagem e recuperação. Estes incluem quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária é muitas vezes referida como reciclagem em circuito fechado em que existe um reprocessamento mecânico num produto com propriedades equivalentes à inicial. Na reciclagem secundária existe um reprocessamento mecânico em produtos que iram ser reutilizados noutros fins. A reciclagem terciária, também descrita como reciclagem química ou de matéria-prima, os produtos são reprocessados e convertidos em monômeros e misturas de hidrocarbonetos, que poderão ser reutilizados, ou seja, existe uma recuperação dos constituintes químicos. Por último, a reciclagem quaternária é a recuperação de energia através de um tratamento térmico, utilizando os resíduos plásticos como combustível para a geração de energia elétrica. [3][5]

Os materiais plásticos podem assim, ser reciclados de várias formas e atendendo à facilidade de reciclagem esta varia entre o tipo de polímero, o *design* do material e o tipo de produto. Os termoplásticos, incluindo PET; polietileno, PE, polipropileno, PP; acrilonitrila butadieno estireno, ABS; poli(cloreto de vinilo), PVC; poliestireno, PS; entre outros têm alto potencial para serem reciclados mecanicamente. Os polímeros termoendurecíveis, como poliéster insaturado ou resina epóxidica, não podem ser reciclados mecanicamente, exceto para serem potencialmente reutilizados como materiais de enchimento, uma vez que foram reduzidos em tamanho ou pulverizados em partículas finas ou em pó. Isto acontece porque os plásticos termoendurecíveis são permanentemente reticulados na sua fabricação e, portanto não podem ser refundidos e reformados.

Os dois principais impulsionadores económicos que influenciam a viabilidade da reciclagem de termoplásticos são o preço do polímero reciclado em comparação com o polímero virgem e o custo da reciclagem em comparação com formas alternativas de eliminação aceitáveis. No entanto, existem problemas adicionais associados à quantidade e qualidade em comparação com os plásticos virgens. A falta de informações sobre a disponibilidade de plásticos reciclados, sua qualidade e adequação para aplicações específicas também podem desincentivar o uso de material reciclado. [3]

2.2. Poli(tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno), também conhecido por PET é o mais importante dos poliésteres, polímeros que contêm unidades repetidas do grupo éster na sua cadeia polimérica. [6][7]

A história dos poliésteres termoplásticos remonta a 1929 com o trabalho pioneiro do químico americano Carothers. Os primeiros poliésteres termoplásticos processáveis sintetizados a partir de ácido adípico e etilenoglicol foram descritos por ele em 1932, no entanto só em 1941 se tornaram de interesse industrial, com a síntese de produtos com alto ponto de fusão à base de ácido tereftálico. O rápido desenvolvimento industrial de poliésteres após a Segunda Guerra Mundial foi inicialmente restrito à fibra de poliéster à base de poli(tereftalato de etileno), que posteriormente foi utilizado na produção de filmes e em 1966 como material de construção civil. [7][8]

O PET é um material branco e leve que possui alta resistência ao calor e estabilidade química, é resistente a ácidos, bases, alguns solventes, óleos e gorduras. Apresenta um peso molecular unitário de 192 g/mol e apresenta a estrutura química demonstrada na Figura 2. [9]

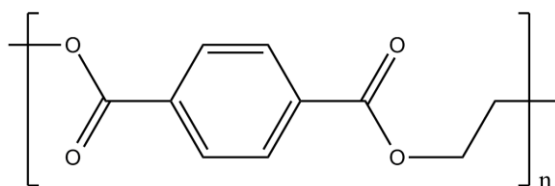


Figura 2 – Fórmula de estrutura de PET. [10]

Alguns dos nomes comerciais comuns de PET comercialmente disponíveis estão resumidos na Tabela 1. [11][12]

Tabela 1 - Nomes comerciais do PET e os seus fabricantes.

| Nome comercial | Fabricante |
|-----------------|--------------------------------------|
| <i>Arnite</i> | DSM Engineering Plastics |
| <i>Diolen</i> | ENKA – Glazstoff |
| <i>Eastapac</i> | Eastman Chemical Company |
| <i>Hostadur</i> | Farbwerke Hoechst AG |
| <i>Mylar</i> | E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. |
| <i>Melinex</i> | Imperial Chemical Industries Ltd. |
| <i>Rynite</i> | Du Pont de Nemours & Co., Inc. |
| <i>Petra</i> | Honeywell |
| <i>Impet</i> | Ticona GmbH |

2.2.1 Processos de síntese

O PET é produzido industrialmente por lotes ou em contínuo sendo o processo de síntese dividido em três etapas: 1) pré-polimerização, 2) policondensação e 3) polimerização no estado sólido. Durante a produção é importante controlar a temperatura e a concentração do catalisador. [8]

1) Pré-polimerização

A primeira etapa corresponde à produção do oligómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET. Esta pode ser executada por duas vias: a) esterificação direta e b) transesterificação, como apresentada na Figura 3. [8]

a) Esterificação direta

A esterificação direta é a via mais adotada para a produção industrial de PET, corresponde à reação heterogênea e autocatalítica do ácido tereftálico, TPA, com o etileno glicol, EG, a uma temperatura entre 240 °C e 260 °C e uma pressão entre 300 e 500 kPa. O TPA é produzido a partir da oxidação do p-xileno com o ácido acético, no entanto esta reação não apresenta elevado rendimento e são formadas impurezas como o 4-carboxibenzaldeído, 4-CBA. Esta impureza age como terminador de cadeia na polimerização do PET devido à presença do grupo aldeído, o que irá reduzir o tamanho da cadeia do polímero dificultando o seu uso em algumas aplicações, como por exemplo na produção de embalagens. [8][11]

b) Transesterificação

Na transesterificação ocorre a reação entre o éster tereftalato de dimetileno, DMT, e o etileno glicol, EG. Durante a reação é produzido metanol que é retirado do sistema, permitindo assim, a aumentar a extensão da reação. Quando a destilação do metanol termina é considerado que a reação foi concluída e o BHET obtido apresenta um grau médio de polimerização entre 25 a 30. [8][11]

A maioria dos processos iniciais baseava-se na via DMT, uma vez que a TPA de qualidade comercial de alta pureza não estava disponível, no entanto atualmente a rota TPA é cada vez mais utilizada para a produção de PET visto que apresenta vantagens como um menor investimento de capital, o TPA com uma maior densidade requer um menor espaço de armazenagem, a necessidade de uma menor quantidade de EG (1:1,15 vs 1:2) e o processo é mais seguro devido à não produção de metanol. [9]

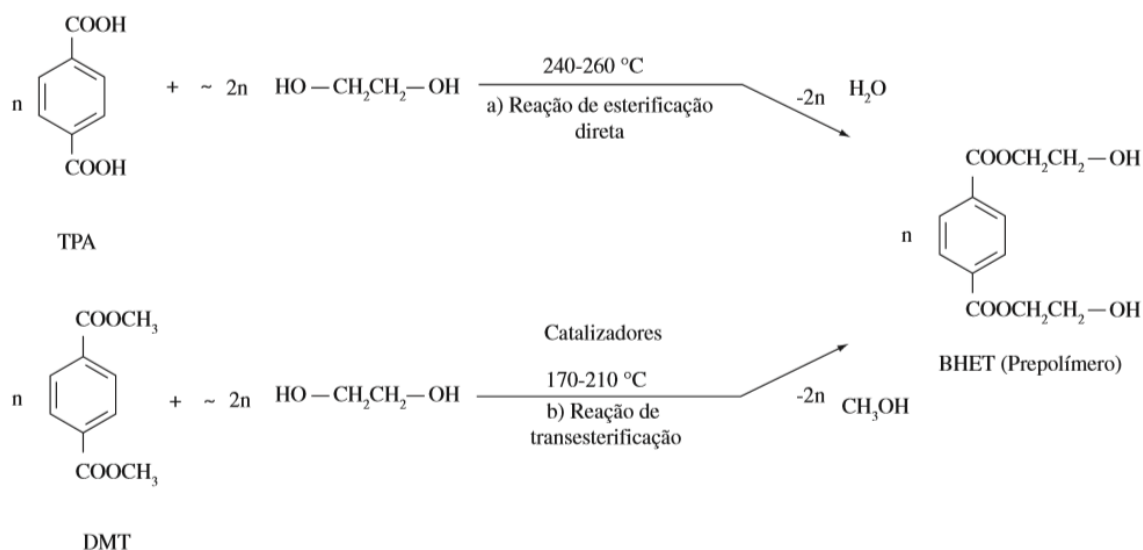


Figura 3 - Pré-polimerização do processo síntese do PET.

2) Policondensação

Nesta etapa o BHET é gradualmente aquecido a 280 °C, após a sua síntese na etapa de pré-polimerização, Figura 4. Durante o aquecimento, a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de $1,3 \times 10^2$ Pa e consequentemente o grau de polimerização é elevado para 100. Existem duas reações de crescimento da cadeia de PET, a esterificação entre as extremidades da cadeia com grupos finais de carboxilo e hidroxilo com eliminação de água e a transesterificação entre grupos terminais de hidroxietilo e grupos terminais de éster com a eliminação de EG. [8][9]

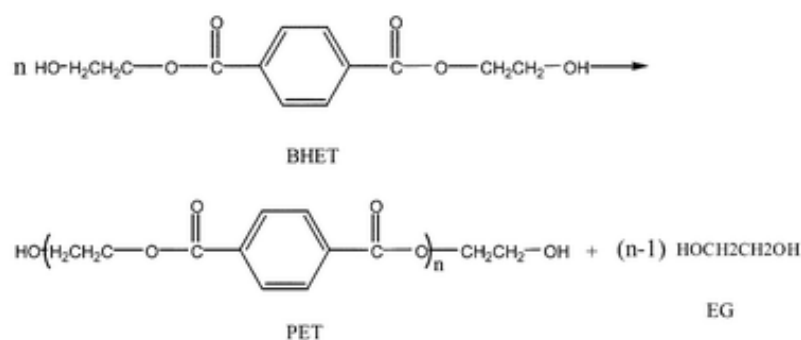


Figura 4 - Reação de policondensação.[13]

3) Polimerização no estado sólido

Na policondensação é possível obter polímeros com massa molecular de 33000 g/mol, no entanto para certas aplicações é necessário que o polímero apresente uma massa molecular superior, para isso realiza-se a reação de policondensação ou polimerização no estado sólido, SSP. A SSP é realizada a uma temperatura que se encontra entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, ou seja, entre 220-230 °C durante um período entre 10 a 30 horas. [8]

2.2.2 Propriedades

As principais propriedades do PET estão descritas na Tabela 2. De realçar que para cada aplicação existem diferentes tipos de PET a utilizar, que poderão apresentar diferentes propriedades.

Tabela 2 - Principais propriedades do PET.

| | | |
|--|------|------|
| Densidade (kg/m³) | 1360 | [14] |
| Calor específico (kJ/kg K) | 1,0 | [14] |
| Condutividade térmica (W/m/K) | 0,2 | [14] |
| Temperatura de transição vítrea, T_g (°C) | 67 | [15] |
| Temperatura de fusão, T_m (°C) | 265 | [15] |
| Resistência à tração (MN/m²) | 75 | [14] |

2.2.3 Usos

Em termos de consumo, o mercado de PET em 2015 foi avaliado em 20,6 milhões de toneladas [16]. Este polímero apresenta uma vasta gama de aplicações, como mostrado na Figura 5, grande parte do mercado correspondendo a embalagens de alimentos e bebidas, produtos cosméticos, produtos químicos domésticos, artigos de higiene pessoal e produtos farmacêuticos [17]. No entanto o PET também é transformado em fibras para enchimento de roupas e móveis e quando produzidos em filamentos muito finos são utilizados como seda artificial. Entre as aplicações industriais destacam-se os fios para pneus, correias transportadoras, cintos de segurança, reforço para mangueiras e cordas, entre outros. [9][18]

Mercado Global de PET

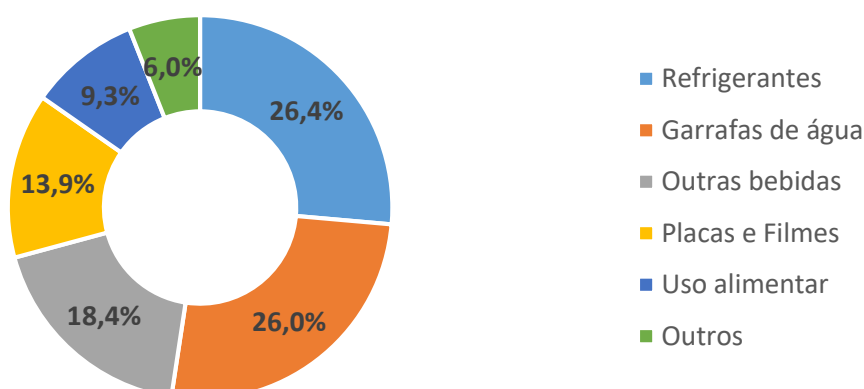


Figura 5 - Mercado global de PET em 2015.[16]

2.3. Reciclagem do PET

A reciclagem do poli(etileno tereftalato) começou como resultado de uma maior pressão para melhorar a gestão de resíduos [19]. Sendo um material termoplástico, o PET pode ser reprocessado várias vezes, no entanto é importante ter em consideração que em cada ciclo de reciclagem tende a degradar as suas propriedades. Contudo, os processos de reciclagem são a melhor forma de reduzir economicamente o desperdício de PET, podendo este ser reciclado por métodos mecânicos, químicos e térmicos, sendo identificando com o símbolo “1”. [20][21]

Após a recolha dos resíduos é necessário realizar a triagem do material, de modo a serem separados por tipologia. A triagem pode ser executada manualmente requerendo um trabalho mais intensivo dos operadores ou de modo automático usando sensores de raio-X e infravermelhos de alta velocidade para selecionar cada polímero, rejeitando os contaminantes. De seguida, passam por um processo de lavagem e trituração que permite uma diminuição dos contaminantes no polímero, sendo estes a principal causa da deterioração das propriedades físicas e químicas durante o reprocessamento. [20][22]

2.3.1 Contaminações

A minimização dos contaminantes presentes no polímero permitem uma melhor qualidade do produto final. No caso do PET as principais contaminações são as seguintes:

- **Presença de água**

A presença de água durante a reciclagem do PET provoca uma redução no peso molecular devido à reação de hidrólise que ocorre, assim a contaminação por humidade deve ser inferior a 0,02 %. Deste modo, antes do reprocessamento é necessário realizar uma secagem adequada do material polimérico. [23]

- **Precusores ácidos**

No processo de reprocessamento do PET a presença de contaminantes que produzem compostos ácidos a altas temperaturas provocam reações de clivagem na cadeia do polímero. Os principais contaminantes presentes nas garrafas de PET e os seus produtos estão esquematicamente apresentados na Figura 6. Os ácidos atuam assim, como catalisadores reduzindo a viscosidade do produto final. A separação do PVC é particularmente difícil devido à similaridade da densidade com o PET, esta contaminação provoca descoloração e o aparecimento de partículas pretas no produto. [23]

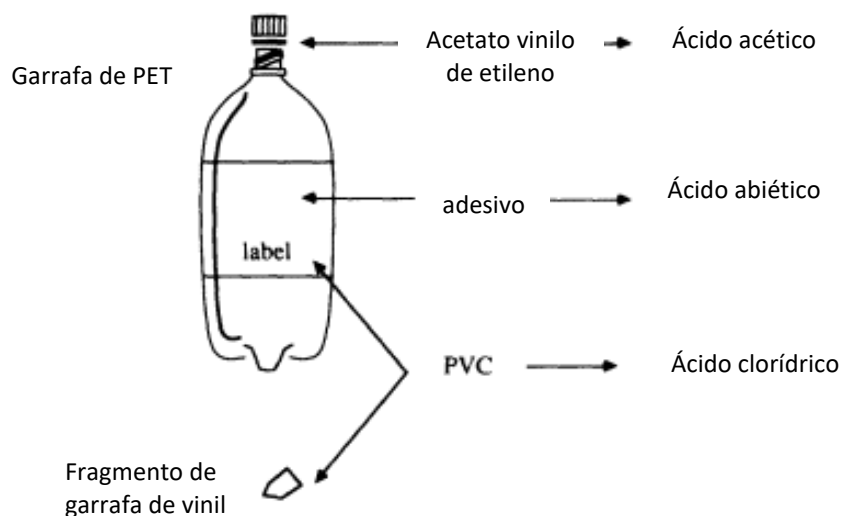


Figura 6 - Principais contaminantes nas garrafas de PET. [23]

- **Contaminação de cor**

A presença de fragmentos coloridos e etiquetas com tinta podem causar cores indesejáveis durante o processamento, no entanto ao longo dos anos tem ocorrido um aperfeiçoamento dos processos de triagem e lavagem reduzindo a presença destes contaminantes. [23]

- **Acetaldeído**

O acetaldeído é um subproduto das reações de degradação do PET. A principal preocupação com este contaminante existe quando do seu contato direto com alimentos devido à sua migração para os produtos alimentares. Felizmente, devido à alta volatilidade do acetaldeído é possível extraí-lo sob vácuo ou durante a secagem. [23]

- **Outros contaminantes**

Devido ao uso das garrafas de PET para armazenar substâncias, como detergentes, combustíveis, pesticidas, entre outros produtos tóxicos, os restos dessas substâncias podem apresentar um risco para a saúde se os vestígios permanecerem após o reprocessamento. [23]

2.3.2 Métodos

Os principais métodos aplicados para a reciclagem do PET são a reciclagem mecânica e a reciclagem química. A reciclagem mecânica envolve uma série de tratamentos e operações, todavia comparando com a reciclagem química, a reciclagem mecânica é mais simples, e requer um menor investimento. Em termos de volume de matéria-prima é mais flexível e apresenta um menor impacto ambiental. [21]

2.3.2.1 Reciclagem mecânica

Na reciclagem mecânica de PET, este passa por diferentes operações, como a remoção de contaminantes, secagem e reproprocessamento por fusão. [20]

- **Remoção de contaminantes**

A remoção dos contaminantes é uma operação vital no processo da reciclagem mecânica de PET, consistindo em vários processos onde o resíduo é classificado, moído e lavado. Existem duas formas de lavagem dos flocos de PET: [20]

- 1) Lavagem aquosa em duas etapas, uma primeira lavagem a quente a 80 °C com solução a 2% de NaOH com detergente seguida de uma lavagem a frio apenas com água;
- 2) Lavagem com solvente, tetracloretileno, TCE.

- **Secagem**

A secagem é considerada uma etapa essencial na reciclagem do PET, como já mencionado a minimização do teor de humidade reduz o efeito de degradação hidrolítica. [20]

- **Reprocessamento por fusão**

Os flocos de PET podem ser reproprocessados em grânulos por extrusão de fusão convencional. No entanto, devido aos contaminantes já referidos, os grânulos produzidos apresentam um baixo valor de massa molecular.

Apesar de comparativamente à reciclagem química, a reciclagem mecânica apresentar menor custos, este método apresenta alguns problemas, entre eles a redução da viscosidade no reproprocessamento por fusão causada pela degradação térmica e hidrolítica e a produção de oligómeros cíclicos e lineares que afeta as propriedades do produto final, como as propriedades mecânicas e o grau de cristalização. De modo a contornar a perda das propriedades é possível a adição de aditivos, de modo a garantir melhor qualidade no produto final ou propriedades adicionais, este tema irá ser abordado na secção 2.3.2.3. [11][20]

2.3.2.2 Reciclagem química

A reciclagem química caracteriza-se pela total despolimerização em monómeros tais como TPA, DMT, BHET e EG ou parcial despolimerização em oligómeros ou outras substâncias químicas. Assim, a despolimerização é a reacção inversa da formação do polímero. Dependendo do agente químico utilizado, existem diferentes rotas de despolimerização, tais como metanólise, glicólise, hidrólise, amonólise, aminólise e hidrogenação. Após a despolimerização os monómeros ou oligómeros são recuperados e reutilizados para a produção de PET. [21][23]

- **Metanólise**

No processo de metanólise de PET utiliza-se metanol a elevadas temperaturas (180-280 °C) e pressões (20-40 atm) para formar DMT e EG. O DMT resultante é purificado por destilação, permitindo a remoção de todos os contaminantes físicos resultando assim um material de elevada pureza. Na reação são utilizados catalisadores de transesterificação tais como, acetato de zinco, acetato de magnésio, acetato de cobalto e dióxido de chumbo, sendo o acetato de zinco o mais utilizado. [21][23]

- **Glicólise**

A glicólise de todos os métodos mencionados é o mais simples e antigo, sendo o mais praticado em todo o mundo. O método envolve uma reação de transesterificação de PET com excesso de glicol a temperaturas na gama de 180-240 °C, promovendo a formação de BHET utilizando catalisadores. Geralmente a reação é realizada sob uma camada de gás inerte para impedir a oxidação dos polióis formados. É possível a utilização de diferentes glicóis tais como, EG, dietilenoglicol (DEG), propilenoglicol (PG), polietilenoglicol (PEG), 1,1-butanodiol e hexilenoglicol. [21][23]

- **Hidrólise**

A reação do PET com a água em condições neutras, ácidas ou básicas a temperaturas e pressões elevadas provoca a quebra das cadeias de poliéster em TPA e EG. Das três vias, a hidrólise ácida é realizada com maior frequência usando ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico ou ácido nítrico. A hidrólise alcalina é realizada utilizando uma solução aquosa de NaOH. Para a hidrólise neutra usa-se água ou vapor de água na presença de acetatos de metais alcalinos como catalisadores. As principais desvantagens são a baixa pureza de TPA obtido e de se tratar de reações lentas. [21][23]

- **Amonólise**

A amonólise é geralmente realizada a temperaturas entre 70 e 180 °C, sob pressão, com amoníaco na presença ou na ausência de acetato de zinco. O principal produto deste processo é 1,4-benzeno dicarboxamida, conhecida como tereftalamida. [21]

- **Aminólise**

O processo de aminólise tem sido alvo de investigação recentemente, não sendo conhecidas utilizações a nível industrial. A clivagem da cadeia aminilítica produz diamidas derivadas do ácido tereftálico, TPA e etilenoglicol. A reação ocorre utilizando soluções aquosas de amina primária tal como, metilamina, etilamina, etanolamina e *n*-butilamina anidra na gama de temperaturas de 20-100 °C. [21]

- **Hidrogenação**

A hidrogenação apresenta-se como uma nova abordagem para a reciclagem de plásticos, nomeadamente o PET. A despolimerização ocorre durante 48 h a 120 °C em que a reação é exposta a 13,6 atm de hidrogénio gasoso com complexos de rutênio (II) como catalisador. A libertação do gás e o arrefecimento provoca a cristalização dos dióis e através de uma simples filtração é possível o seu isolamento. [24]

2.3.2.3 Aditivos

Em alguns casos, a utilização de aditivos proporciona um aumento na qualidade do produto final. Entre as características possíveis de melhoria destacam-se a retardação ao fogo, a cor, estabilidade ultravioleta, a compatibilização entre o polímero e os enchimentos ou fibras, a supressão de odor, auxiliares de processamento e emulsionantes, entre outras. Muitos destes agentes são adicionados em pequenas quantidades, sendo que a composição química exata e a reatividade de certos aditivos são segredos comerciais. Além disso, a composição e os níveis de dosagem podem ser alterados pelo fornecedor, de modo a rentabilizar ou para satisfazer as necessidades de outros clientes. No caso do PET virgem e reciclado existe uma grande variedade de aditivos que podem ser utilizados para produzir um termoplástico. [25][26]

- **Extensores de cadeia**

Os extensores de cadeia permitem reverter a perda de massa molecular durante a reciclagem e podem modificar a reologia do polímero para aumentar a resistência à fusão. Estes apresentam pelo menos dois grupos funcionais capazes de reações de adição com os grupos terminais hidroxilo ou carboxilo. Para o PET os extensores mais comuns são os dianidridos, entre estes o mais utilizado é o dianidrido pirerelítico, PMDA e o anidrido trimelítico, TMA, no entanto este último origina ramificações na estrutura do polímero. Na Figura 7 está representada a reação entre o PMDA e as cadeias de PET. [26]

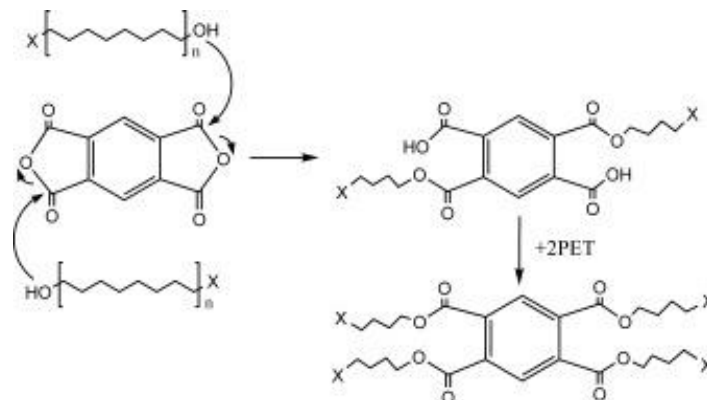


Figura 7 - Reação do extensor de cadeia PMDA com PET.

- **Modificadores de impacto**

Os modificadores de impacto para o PET são geralmente compostos elastoméricos que aumentam a resistência ao impacto e o alongamento. Um método eficaz de aumentar a resistência é a dispersão de uma fase de borracha no interior da matriz do PET, em que a principal função da borracha é induzir um mecanismo de deformação geral, aumentando a quantidade de energia de fraturamento dissipada. [26]

- **Agentes de nucleação**

Sendo o PET um polímero de cristalização lenta, os agentes de nucleação são frequentemente usados para aumentar a taxa de cristalização, induzindo a formação de uma estrutura cristalina pequena e regular suprimindo o elevado crescimento dos cristais que causa fragilidade ao produto. O uso destes agentes permite também uma diminuição no tempo de desmoldagem, reduzindo o tempo de ciclo da peça. O PET pode ser quimicamente nucleado por certos sais de sódio, lítio, cálcio e bário. [26]

- **Retardadores de chama**

O uso de retardadores de chama pode ser importante dependendo da aplicação do produto. Por exemplo nos materiais que estão em contato direto com partes de aparelhos eletrônicos e elétricos. Geralmente os retardadores utilizados para formulações de PET são baseados em compostos contendo bromo, como policarbonato bromado, acrílico bromado, poliestireno bromado. [26]

2.4. Espumas

As espumas podem ser definidas como uma fase gasosa, geralmente descontínua, rodeada por uma matriz contínua muito mais densa em fase líquida ou sólida. Existem abundantemente na natureza mas podem ser produzidos usando processos sintéticos. [27]

O material espumado prolonga o limite inferior das propriedades dos sólidos. Quando se tratam de vazios muito pequenos e uniformemente dispersos na matriz sólida sem interromper seriamente a sua continuidade, as propriedades originais pouco variam, mesmo com uma redução de peso no material espumado quando comparado com a inicial. À medida que o tamanho da célula, a quantidade e a sua distribuição variam, um espectro de propriedades muito diferentes pode ser estabelecido. A relação desempenho/peso do material espumado pode variar acentuadamente quando comparado ao material não espumado.

A síntese e o processamento de polímeros mostraram melhorias desde meados do século XX, em que os métodos de produção de espuma começaram a ser transferidos da escala laboratorial para a escala industrial, visto que os materiais espumados podem ser utilizados em muitas aplicações. No caso da espuma derivada de PET esta foi produzida pela primeira vez na década de 1990. [25][28]

As espumas plásticas apresentam algumas características físicas que são importantes em várias aplicações. A sua estrutura celular permite que grande parte do espaço na espuma plástica seja preenchida com ar ou algum outro gás, e atendendo à baixa condutividade térmica dos gases significa que essas espumas são bons isoladores térmicos, podendo ser aplicados em copos, placas de isolamento de construção, isolamento de tubos, entre outros.

Outra característica das estruturas de espuma é a alta dissipação de energia dos impactos na espuma. Isso ocorre porque as paredes celulares, especialmente se são flexíveis, podem entrar em colapso quando a espuma é impactada. Esse colapso faz com que as paredes flexionem e, portanto, absorvam parte da energia do impacto. As aplicações que aproveitam esta propriedade de absorção de energia incluem embalagens de instrumentos delicados, amortecimento para mobiliário, assentos, estofados de tapete, amortecedores para os veículos. [6]

As vantagens e desvantagens das espumas poliméricas estão definidas na Tabela 3. [6]

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens das espumas polimérica.

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| Leve | Processos lentos |
| Baixa condutividade térmica | Evolução de gases em alguns processos |
| Alto suporte por unidade de peso | Densidade variável no molde |
| Moldes de baixo custo | Perda de algumas propriedades mecânicas |
| Vários métodos disponíveis para produzir espumas | |
| Vários métodos de moldagem | |
| Excelente proteção contra impactos | |

2.4.1 Classificação

Os plásticos espumados podem ser classificados de diferentes maneiras, por exemplo, pela sua natureza, como flexíveis e rígidos, pela sua dimensão como folha e placa, pelo seu peso como baixa densidade e alta densidade, por estrutura como células abertas e células fechadas, e por tamanho de célula como espuma e espuma microcelular. [28]

- **Natureza:**

As espumas plásticas podem ser classificadas com base na rigidez da parede. Se as paredes são rígidas, a espuma é chamada de espuma rígida. Se as paredes colapsarem quando pressionadas, a espuma é chamada de espuma flexível. Ambas as espumas de estrutura aberta e fechada podem possuir paredes flexíveis ou paredes rígidas. [6]

- **Peso:**

- **Espuma de alta densidade**

A maioria das espumas comerciais de alta densidade tem densidades de 75 % a 90 % quando comparados aos polímeros não espumados. As espumas de alta densidade são normalmente usadas como estruturas permanentes. As primeiras aplicações para este tipo de espuma foram substituições de madeira em molduras de espelhos e componentes de móveis. Os principais mercados de espumas de alta densidade são mobiliário, construção civil, e mercado automóvel, entre outros. [28]

- **Espuma de baixa densidade**

A maioria das espumas comerciais de baixa densidade têm densidades de 10 % a 20 % das dos polímeros não espumados. As espumas de baixa densidade são geralmente categorizadas como

flexíveis ou rígidas. Tipicamente, se o polímero base for flexível, a espuma será flexível. Se o polímero base for rígido, a espuma será rígida. As espumas de baixa densidade são usadas como barreiras de calor e som, como amortecedor de impacto e em aplicações de flutuação. [28]

- **Estrutura:**

Como mencionado anteriormente, existem dois tipos de células nas espumas plásticas. O primeiro tipo de célula apresenta uma estrutura de célula fechada, em que cada uma das células é uma entidade separada e discreta. Essas células fechadas podem ser comparadas a pequenos balões ou bolsos. As paredes não apresentam buracos, e se as paredes forem adequadamente impermeáveis, cada célula pode conter um gás. O segundo tipo de célula é uma estrutura de célula aberta, em que as células estão interligadas, ou seja, cada célula está ligada a outras células através de furos nas suas paredes. As células não retêm o gás, em vez disso, os gases movem facilmente dentro e por toda a estrutura. A vantagem de uma espuma de células fechadas em comparação com a espuma de células abertas é a sua resistência. [6]

2.4.2 Processos de formação

A grande variedade de resinas capazes de espumar levou a que muitos processos ou técnicas fossem desenvolvidos para a formação de espuma. Irão ser abordados os quatro principais métodos: espuma mecânica, espuma química, espuma física e adição de esferas de vidro oco. [6]

2.4.2.1 *Espuma mecânica*

Uma resina líquida ou solução de resina pode ser batida ou chicoteada mecanicamente para dispersar o ar em todo o material. O líquido espumoso pode ser moldado e endurecido. Este processo de formação de espuma mecânica é semelhante à usada na produção de espumas de produtos lácteos. As resinas mais comumente espumadas pelo método mecânico são ésteres de vinil, ureia formaldeídos, fenólicos e poliésteres. Duas aplicações importantes para o plástico em espuma mecânica são como suporte espumado em tapetes e como parte de um revestimento de linóleo espesso. [6]

2.4.2.2 *Espuma química*

A formação de espuma química resulta da formação de um gás através da degradação de produtos químicos chamados agentes espumantes ou agentes de expansão. Quando estes agentes espumantes são adicionados a resinas líquidas ou fundidas ocorre a formação de espuma, desencadeada pela temperatura. Assim, os agentes espumantes são adicionados à resina, de seguida a mistura é aquecida e a formação de espuma ocorre. Por fim segue-se a moldagem e a solidificação. [6]

- **Agentes espumantes químicos**

Existem dois tipos de agentes espumantes: agentes espumantes químicos e agentes espumantes físicos, estes últimos irão ser abordados seguidamente. Um agente espumante químico é um produto químico puro que reage para produzir um gás de expansão através da decomposição induzida pelo calor. Estes agentes são geralmente as principais fontes de gases de expansão para espumas de alta e baixa densidade e por vezes, são utilizados em combinação com agentes espumantes físicos, principalmente na produção de espumas de baixa densidade.

Podemos dividir os agentes espumantes químicos utilizados para produzir espumas termoplásticas em duas classes: se o agente espumante químico gera calor enquanto reage para produzir o gás trata-se de um agente exotérmico; se requer calor para que reaja, é um agente endotérmico. É necessário realçar que a natureza química do agente espumante e seus resíduos devem ser compatíveis com o polímero e o seu uso final. Deve-se tomar cuidado ao usar um agente espumante químico que gera um gás ou resíduo que possa reagir com o polímero à temperatura de extrusão típica. [25]

- **Agentes espumantes exotérmicos**

A azodicarbonamida, vulgarmente denominada por AZ, ACA ou ABFA, é o agente espumante químico exotérmico mais amplamente utilizado, sendo uma substância química sintetizada com a fórmula química $C_2H_4O_2N_4$, como representado na Figura 8.

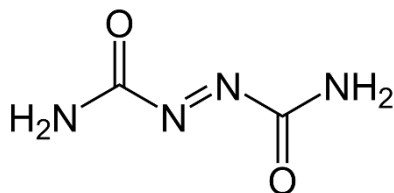


Figura 8 – Fórmula de estrutura de AZ.

É uma di-hidrazida simétrica que se decompõe a uma temperatura de cerca de 200 °C. O rendimento de gás de expansão é de 220 cm³/g, e a sua composição é de cerca, 65 % de azoto, 32 % de monóxido de carbono e 3 % de dióxido de carbono. O AZ é frequentemente usado sem um ativador como agente espumante para estireno e polipropilenos, no entanto ativadores como ureia, estearato de zinco, óxido de zinco, sulfito de zinco e uma mistura de sulfito de zinco e sulfato de bário reduzem a temperatura de decomposição de AZ até 40 °C. [25]

O OBSH ou 4-4'-oxibis(benzeno sulfonil hidrazida) é outro agente espumante químico exotérmico amplamente utilizado, com a fórmula química $C_{12}H_{14}N_4O_5S_2$, como representado na Figura 9. O rendimento de gases de expansão é de 125 cm³/g e a composição de gás é essencialmente azoto, embora também sejam geradas pequenas quantidades de vapor de água, dióxido de enxofre e sulfeto

de hidrogênio. Uma vez que a temperatura de decomposição de OBSH é de cerca de 155 °C, é utilizada principalmente para polímeros de espuma, como LDPE, EVA e PVC flexível. [25]

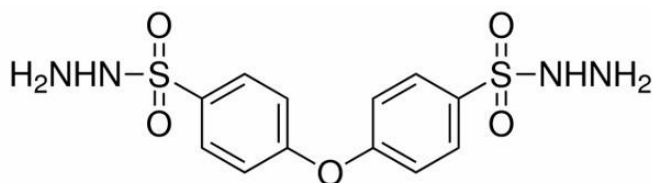


Figura 9 – Fórmula de estrutura de OBSH.

O 5-PT ou 5-feniltetrazole é um agente espumante químico dispendioso, com a fórmula química $C_7H_6N_4$, como representado na Figura 10. A sua temperatura de decomposição é de 250 °C a 300 °C e o seu rendimento de gás de expansão é de cerca de 200 cm^3/g . O 5-PT decompõe-se em duas etapas, a primeira reação química produz um produto químico intermediário cor-de-rosa, que se decompõe em gás e resíduos. O gás resultante é composto por 98 % de azoto e 2 % de amônia. Este agente é usado principalmente para espumas que operam a temperaturas elevadas, como o poli(tereftalato de butileno), a polieterimida e os polímeros da família de polisulfona. O uso de 5-PT geralmente não é recomendado para polímeros espumantes que despolimerizam na presença de amônia. [25]

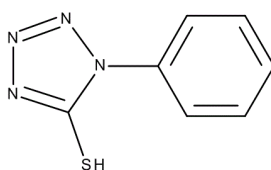


Figura 10 – Fórmula de estrutura de 5-PT.

- Agentes espumantes endotérmicos

Muitos agentes espumantes químicos endotérmicos são misturas de carbonato alcalino, em que o bicarbonato de sódio é o mais comum. Tipicamente, os agentes espumantes químicos endotérmicos decompõem-se em intervalos de temperatura mais largos do que agentes espumantes químicos exotérmicos. Por exemplo, o bicarbonato de sódio decompõe-se entre 100 °C e 140 °C. A composição de gás de expansão é cerca 50 % de dióxido de carbono e 50 % vapor de água em que o rendimento de gás é de cerca de 135 cm^3/g , ou cerca de 60 % do de AZ. Certos agentes espumantes químicos endotérmicos, como o carbonato de sódio, são utilizados visto que estes, quando se decompõem não produzem vapor de água. Estes agentes espumantes podem ser utilizados com polímeros sensíveis à humidade, tais como o PET. Uma vez que os produtos de decomposição de agentes espumantes químicos endotérmicos são quimicamente benignos, esses agentes espumantes

também são usados quando a espuma é usada em contato com produtos médicos, biomédicos ou alimentares. [25]

- Dosagens típicas

Os agentes espumantes químicos são caros quando comparados aos agentes espumantes físicos. Em doses baixas, cerca de 2 %, em peso, geralmente existe uma relação inversa entre o nível de agente espumante químico adicionado ao plástico e a densidade final da espuma. Em doses mais elevadas, o efeito diminui. Assim, os agentes espumantes químicos são mais eficazes na redução da densidade inicial do plástico. O nível de agente espumante químico necessário para atingir até mesmo uma espuma de densidade moderadamente baixa é economicamente pouco realista. [25]

2.4.2.3 Espuma física

Um agente espumante físico é introduzido diretamente sob pressão na massa fundida do polímero, sem alteração química. Quando o gás é libertado rapidamente é criada a espuma.

• Agentes espumantes físicos

Os agentes espumantes físicos podem ser distinguidos como gases atmosféricos ou como líquidos voláteis que se evaporam em condições adequadas para produzir gases de expansão.

- Gases

Embora o ar seja usado para espumar líquidos orgânicos, a presença de oxigênio é prejudicial para a maioria dos polímeros às temperaturas de fusão. O azoto, o dióxido de carbono e outros compostos presentes no ar são amplamente utilizados para espumar termoplásticos. O hélio e o argon são outros gases atmosféricos que podem ser utilizados. Embora o metano seja usado com poliuretano para produzir espuma de células abertas por detonação, não é utilizado na extrusão termoplástica. O hidrogênio é raramente usado.

Os gases devem ser primeiramente dissolvidos no polímero para produzir células finas, e tal como acontece com os gases de expansão químicos, a densidade da espuma depende da quantidade de gás que é dissolvido no polímero. O azoto, o dióxido de carbono e o argon apresentam solubilidade limitada na maioria dos termoplásticos. Os gases atmosféricos são preferíveis a líquidos voláteis por várias razões, incluindo custos e ausência de problemas, como danos causados à camada de ozono e pela sua inflamabilidade. [25]

- Líquidos voláteis

Os líquidos voláteis são líquidos que se evaporam em condições apropriadas para produzir gases de expansão. Existem várias classes de líquidos voláteis. Os hidrocarbonetos dominam a categoria de agente de expansão físico, sendo o butano e o pentano preferidos para poliestireno

comerciais de baixa densidade e espumas poliolefínicas. Propano e heptano também são usados, mas geralmente em conjunto com butanos e pentanos. Os hidrocarbonetos são relativamente baratos e são facilmente transportados e bombeados para equipamentos de extrusão. Estes no entanto são inflamáveis, sendo que a inflamabilidade dos produtos acabados pode levar a problemas de manuseio e transporte.

Os hidrocarbonetos clorados, tais como o cloreto de metilo e o cloreto de metileno, são utilizados de forma limitada, visto que são considerados nocivos, irritantes ou tóxicos, como é o caso do tetracloreto de carbono. [25]

- Dosagens típicas

Os agentes espumantes físicos normalmente não são usados para espumas extrudidas de alta densidade. Uma exceção é quando o polímero é pré-saturado com um líquido volátil, como é o caso com grânulos de poliestireno impregnados com pentano. A dosagem líquida volátil para espumas de baixa densidade depende da pressão de fusão, da temperatura e da solubilidade do agente espumante no polímero. As dosagens típicas variam entre 2 a 3 % em peso, para azoto, a 4 % para dióxido de carbono e até 15 % para hidrocarbonetos líquidos voláteis. [25]

2.4.2.4 Adição de esferas de vidro oco

As esferas de vidro oco, microesferas, podem ser misturadas com a resina líquida ou fundida como um enchimento. As esferas apresentam uma densidade muito baixa e, portanto, o material resultante possui características de uma espuma, sendo estas conhecidas como espumas sintáticas. Essas espumas são células fechadas e encontraram-se muitas aplicações em dispositivos de flutuação, isolamento acústico e térmico e em dispositivos de alta compressão. Estes materiais também são amplamente utilizados para fabricar moldes de baixo custo para o processo de moldagem de baixa pressão. [6]

2.4.2.5 Aditivos em espumas

Como referido anteriormente, muitas vezes os plásticos virgens e os reciclados não apresentam as propriedades para a sua aplicação, sendo assim necessário utilizar aditivos. Os aditivos podem modificar a resistência ao impacto, melhorar o acabamento superficial, aumentar ou reduzir a dureza, entre outros.

Na produção de espumas, como já referido, existem dois componentes principais: o polímero e o agente espumante. No entanto, podemos melhorar as características do produto final com a adição de certos aditivos, em pequenas quantidades. As principais características a melhorar numa espuma é a sua estabilidade, resistência ao fogo, cor, e compatibilização entre o polímero e o enchimento, entre

outras. Na maior parte dos casos, a composição química exata, a reatividade de certos aditivos e os níveis de dosagem são segredos comerciais dos fornecedores do produto, que podem ser alterados de modo a rentabilizar ou satisfazer as necessidades dos clientes. [25]

2.4.3 Métodos de produção

Abordados os métodos de formação da espuma, interessa agora explorar a sua produção. Existem diversas formas de produzir espumas usando tecnologias contínuas, extrusão, ou tecnologias descontínuas, formação de espuma por lotes e moldagem por injeção. Cada técnica deve ser usada de acordo com a espuma requerida para o produto final [29]. No entanto, independentemente da tecnologia utilizada o princípio de formação da espuma é idêntico. O polímero é saturado com um agente de expansão a pressões e temperaturas definidas, onde um aumento abrupto de temperatura ou devido à rápida diminuição de pressão provoca instabilidade termodinâmica na mistura saturada de polímero-gás ocorrendo a separação de fases da mistura. O crescimento celular e a estabilização evoluem à medida que o gás se difunde na matriz, enquanto a estrutura da espuma se forma gradualmente. No final, a estrutura é estabilizada através do arrefecimento. [30]

2.4.3.1 Extrusão

A extrusão é a tecnologia líder no processamento de termoplásticos e é dos processos mais relevantes na produção de espumas de baixa densidade. Uma extrusora é composta por um ou dois parafusos de Arquimedes giratórios encaixados num barril permitindo o aumento progressivo de pressão tendo como função empurrar a matéria-prima através de uma matriz onde ocorre a expansão [31]. Na produção de espumas, a extrusão segue o mesmo princípio da extrusão de plástico, no entanto existe a introdução de um agente de expansão num determinado ponto na linha de extrusão. Assim, o polímero granulado é introduzido na tremonha de alimentação, de seguida o granulado é fundido sob alta pressão e a temperaturas elevadas. Através da unidade de injeção o agente de expansão é injetado no fundido a alta pressão formando um sistema bifásico, polímero-gás. O sistema avança para o barril seguinte pelo movimento do parafuso, onde é arrefecido a uma temperatura inferior à da extrusora. Por fim, à medida que o polímero abandona a extrusora, as células da espuma são nucleadas pela queda repentina da pressão. [30]

2.4.3.2 Produção por lote

A formação de espuma por lote é um processo conduzido num sistema fechado e, industrialmente é pouco utilizado, uma vez que é caracterizado por uma baixa produtividade. No entanto para pesquisa é útil, uma vez que permite um bom controlo das várias variáveis e é um processo barato. A tecnologia baseia-se num vaso de pressão onde a temperatura é controlada por

meio de uma resistência elétrica ou por um banho de óleo circulante. O agente de expansão, geralmente físico, é injetado no vaso à pressão desejada, de seguida a temperatura é aumentada permitindo que o agente de expansão difunda na matriz polimérica. Após a matriz estar saturada, obtém-se uma solução homogênea estável. [29][30]

Para espumar o polímero existem dois procedimentos que podem ser adotados, pelo aumento de temperatura e pela redução de pressão. Tipicamente, a formação de espuma através do aumento da temperatura é utilizado para polímeros vítreos ou para polímeros que apresentam uma lenta taxa de cristalização. Neste processo a pressão é libertada do vaso e a amostra é mantida a temperaturas elevadas durante o tempo de formação da espuma. Quando a temperatura de formação da espuma é superior à temperatura de transição vítrea do polímero, este expande-se e adquire uma estrutura porosa. As amostras porosas são finalmente temperadas até à temperatura ambiente. O procedimento de formação de espuma pela redução de pressão é empregue em polímeros capazes de formar rapidamente uma fase cristalina. A temperatura de saturação utilizada deve ser superior à temperatura de fusão do polímero, permitindo que o agente físico solubilize na amostra. Após a solubilização, diminui-se a temperatura até à temperatura de formação da espuma e em seguida, a pressão é reduzida à pressão atmosférica. Por último, a temperatura é reduzida para a temperatura ambiente. [29]

2.4.3.3 Moldagem por injeção

A produção de espumas através da moldagem por injeção é outra técnica utilizada, sendo uma modificação do processo convencional de moldagem por injeção. Esta técnica combina o processo de extrusão com a injeção através do uso do movimento alternado dos parafusos. Enquanto na extrusão o parafuso opera com uma rotação contínua permitindo ao material avançar na matriz, na injeção o parafuso apresenta rotação e ao mesmo tempo um movimento contínuo de vai e vem na matriz. O material fundido carregado com gás é injetado no molde sob alta pressão, sendo que quanto mais rápida é a injeção, maior a queda de pressão e menores as bolhas formadas. Após o término da injeção, ocorre um passo de retenção, com o objetivo de compensar o encolhimento preenchendo assim completamente o molde. Antes de abrir o molde, a peça moldada deve estar completamente solidificada, caso contrário, haverá deformação ou alteração de volume. [29][30]

3. Procedimento experimental

O estudo efetuado ao longo do último capítulo permitiu perceber que existem diferentes métodos de formação de espumas. Tendo em conta todos os métodos descritos, na parte experimental desta dissertação teve como base a formação de espuma por lote, sendo este o método mais prático para uma pesquisa inicial.

Neste capítulo encontra-se exposto o procedimento experimental utilizado ao longo deste trabalho. Inicialmente procedeu-se à descrição dos materiais utilizados e à sua caracterização, de seguida é especificado o método de produção utilizado. Por fim, são apresentados as técnicas de caracterização do produto.

3.1. Materiais

Neste trabalho inicialmente foram utilizados dois tipos de PET reciclados cedidos pela empresa LifePoly em forma de triturado, diferenciando entre si a sua origem. Um dos reciclados RPETp.i (a) provém de embalagens pós-industriais e o RPETg corresponde a garrações de água (b), Figura 11.

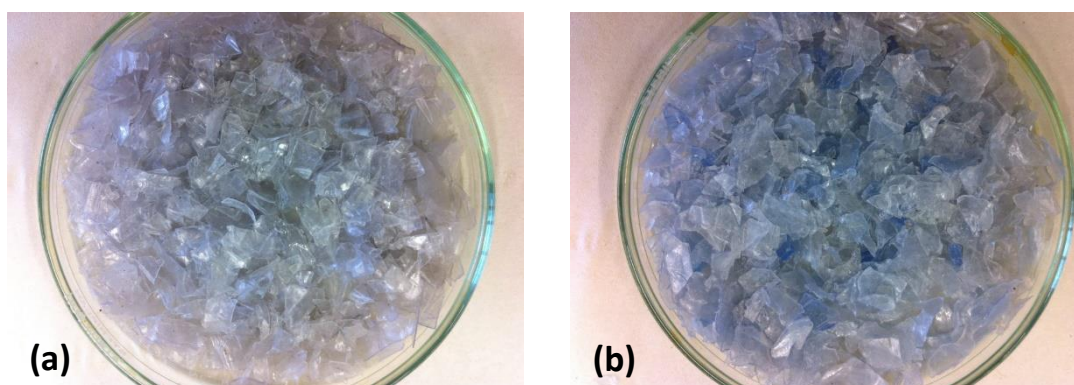


Figura 11 – Amostras de RPET triturado cedido pela LifePoly.

Como para a formação de espuma o agente de expansão deve difundir na matriz polimérica, inicialmente estudou-se o comportamento térmico das amostras que será discutido em mais detalhe na seção 4.1. Pela análise das curvas obtidas por calorimetria diferencial de varrimento foi possível conhecer as temperaturas de fusão associadas a cada tipo de RPET, no entanto ao fundir os dois RPET cedidos pela empresa estes degradam-se com a temperatura como pode ser observado pela Figura 12.



Figura 12 - RPETg após aquecimento na célula.

De modo a caracterizar o comportamento das amostras de polímero com o aumento da temperatura foi realizado um segundo DSC acoplado à unidade de observação em que foi possível verificar que o RPETg, Figura 13, fundia sem qualquer degradação. No entanto na célula o RPETg sofre degradação. Na Figura 12 pode observar-se que existe amostra fundida mas grande parte da amostra encontra-se degradada. Isto pode dever-se a contaminações da amostra e assim não foi possível utilizar este tipo de RPET neste trabalho.

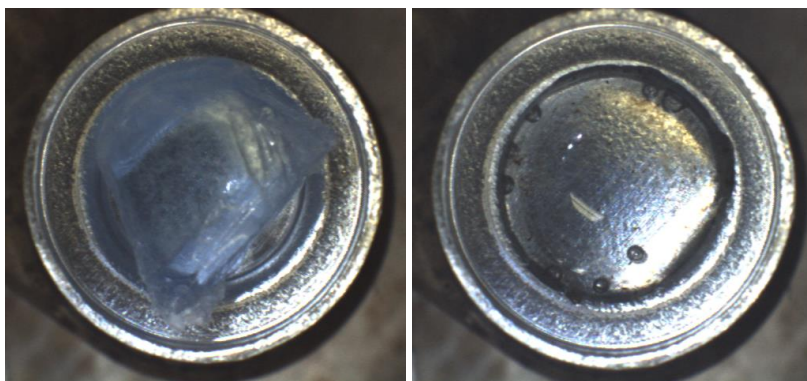


Figura 13 - Comportamento do RPETg com a temperatura.

Quanto ao RPETp.i este degrada-se com o aumento da temperatura como pode ser observado na Figura 14. Pelo DSC observa-se que a amostra quando atinge os 220 °C torna-se amarelada acabando por se degradar com o contínuo aumento de temperatura. Assim utilizar o RPETp.i neste trabalho é inviável.

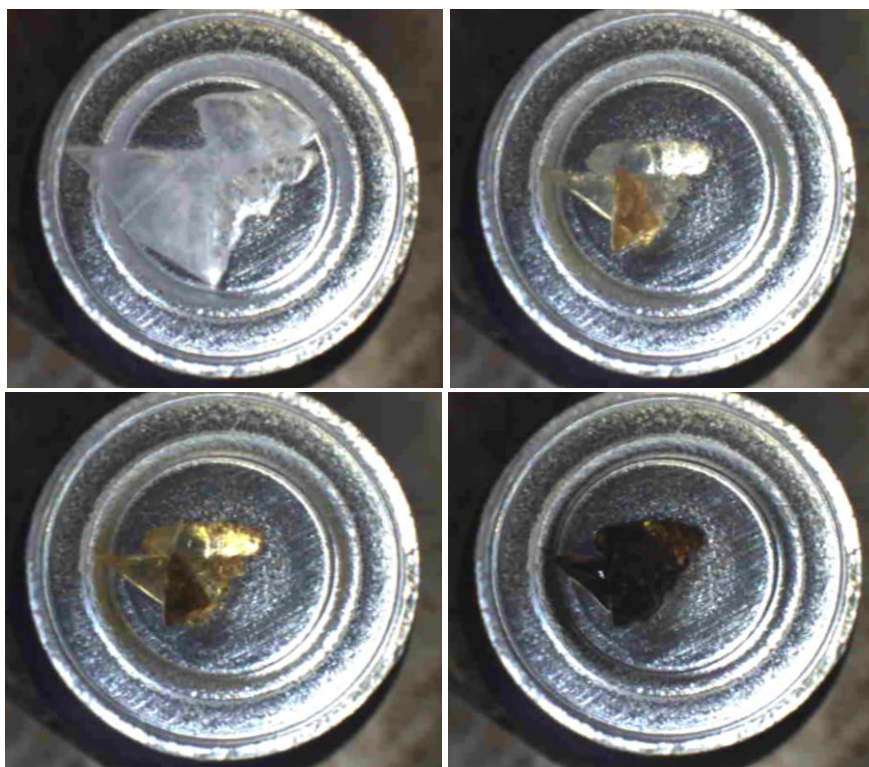


Figura 14 - Comportamento do RPETp.i com a temperatura.

De modo a trabalhar com RPET nesta dissertação prepararam-se manualmente amostras de PET proveniente de garrafas e garrafões de água (c), como se mostra na Figura 15. Nestas amostras, RPETm, apenas se usaram as laterais das garrafas, descartando o fundo, de modo a que as espessuras de material utilizado fossem idênticas, e partes que continham cola proveniente do rótulo. Secou-se o material e reduziu-se o tamanho das partículas. Ao fundir este material não se observou qualquer degradação, por esta razão ao longo deste trabalho se utilizou o RPETm como matéria-prima.



Figura 15 - Amostras de PET utilizado.

Antes de qualquer utilização todas as amostras de PET foram previamente secas em vácuo a 100 °C. Como agente espumante utilizou-se azoto comprimido da gama ALPHAGAZTM1 da marca Air Liquide.

3.2. Caracterização da matéria-prima

3.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento - DSC

O comportamento térmico das amostras de PET foi investigado utilizando um calorímetro de varredura diferencial, DSC, do modelo Diamond DSC da marca Perkin Elmer, Figura 16 (esquerda). A técnica utilizada permitiu a medição do fluxo de calor em função da temperatura, possibilitando a caracterização das amostras quanto às temperaturas de fusão, temperaturas de transição vítrea e com estas permitiu determinar o grau de cristalinidade.

As amostras utilizadas foram aquecidas de 10 °C a 300 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. De modo a visualizar o comportamento de cada amostra com a temperatura foi utilizado um DSC da serie DSC7000x da marca Hitachi acoplado com a unidade de observação, como demonstrado na Figura 16 (direita).

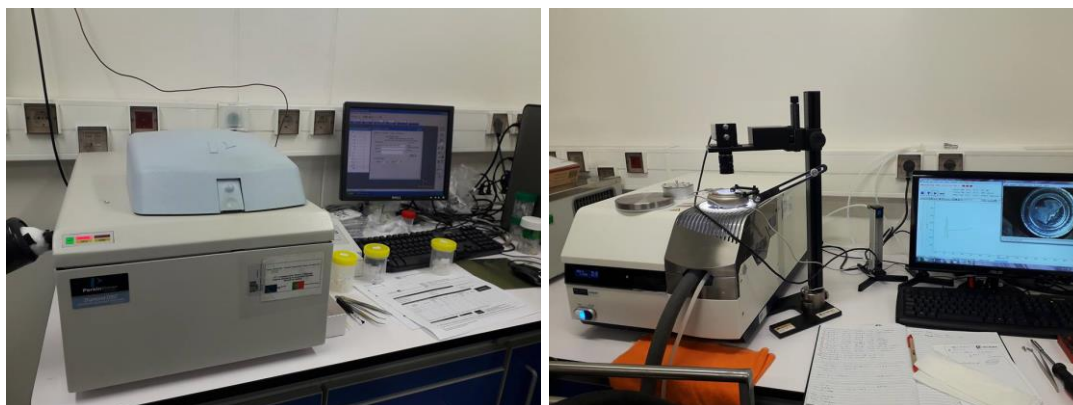


Figura 16 - Equipamento de DSC da marca Perkin Elmer à esquerda e DSC da marca Hitachi com câmara acoplada à direita.

3.2.2 Análise mecânica dinâmica - DMA

O estudo das propriedades mecânicas dinâmicas foram realizadas no analisador termomecânico dinâmico Tritec 2000 DMA, da marca Triton Technology. Esta técnica de caracterização de polímeros fornece informações quanto às propriedades viscoelásticas tais como o módulo elástico, o módulo de perda e fator de perda de um material quando sujeito a uma solicitação dinâmica [32]. A determinação da temperatura de transição vítrea é uma das informações que se pretende obter na utilização nesta técnica.

O ensaio operou em modo de flexão num ponto (*single cantilever bending*) onde a amostra contida em *material pocket* foi sujeita a um aquecimento entre 20 a 300 °C, nas frequências de 1 e 10 Hz com uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min e com uma amplitude de deformação de 0,020 mm.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier - FTIR

A espectroscopia de infravermelho permite identificar as frequências vibracionais presentes na amostras e assim identificar os grupos funcionais. Neste trabalho, o estudo dos grupos funcionais teve como objetivo identificar a existência de contaminantes nas amostras.

Os espectros vibracionais dos três tipos de PET reciclados foram estudados na zona do infravermelho, de 4000 a 350 cm^{-1} , usando um espectrofotômetro FTIR Bruker Tensor 27, apresentado na Figura 17, no modo ATR, com uma resolução de 4 cm^{-1} e realizando 256 *scans* por espectro.



Figura 17 - Equipamento de FTIR.

3.2.4 Análise termogravimétrica – TGA

De modo a complementar a caracterização das amostras tornou-se importante avaliar a degradação térmica destas. A termogravimetria analisa a variação da massa da amostra quando esta é submetida ao aumento controlado de temperatura. O modo de degradação é dependente de parâmetros relacionados às características das amostras, tornando-se assim uma ferramenta útil quando à sua caracterização e com vista às condições de processamento [33]. A análise termogravimétrica realizou-se recorrendo ao equipamento Setsys Evolution 1750 da marca Setaram, Figura 18, em modo TGA com um sensor tipo S. O ensaio em azoto operou entre 25 e 800 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

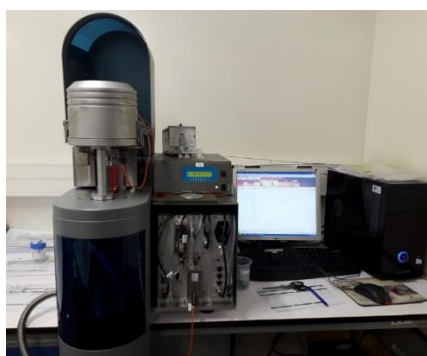


Figura 18 - Equipamento de TGA.

3.3. Método de produção de espuma

Como já referido, os métodos de produção de espuma mais utilizados são: a extrusão; formação de espuma por lote; e moldagem por injeção. Sendo a formação de espuma por lote o método mais prático para uma pesquisa inicial, este foi o método utilizado neste projeto. Para a montagem do equipamento e a definição do procedimento experimental teve-se em conta os estudos efetuados na literatura. [34][35]

Inicialmente projetou-se uma célula de alta pressão, cujo os esquemas estão apresentados na Figura 19. Esta célula foi maquinada em aço Ck45 apresentando duas perfurações laterais, uma para a ligação de vácuo e outra para a injeção e despressurização de gás. Na parte inferior da célula existe uma entrada para o cartuxo de temperatura e uma pequena perfuração para se colocar um termopar de modo a controlar a temperatura. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 20. Utilizou-se com esta montagem uma bomba de vácuo da marca Varian DS 102 modelo 949-9315.

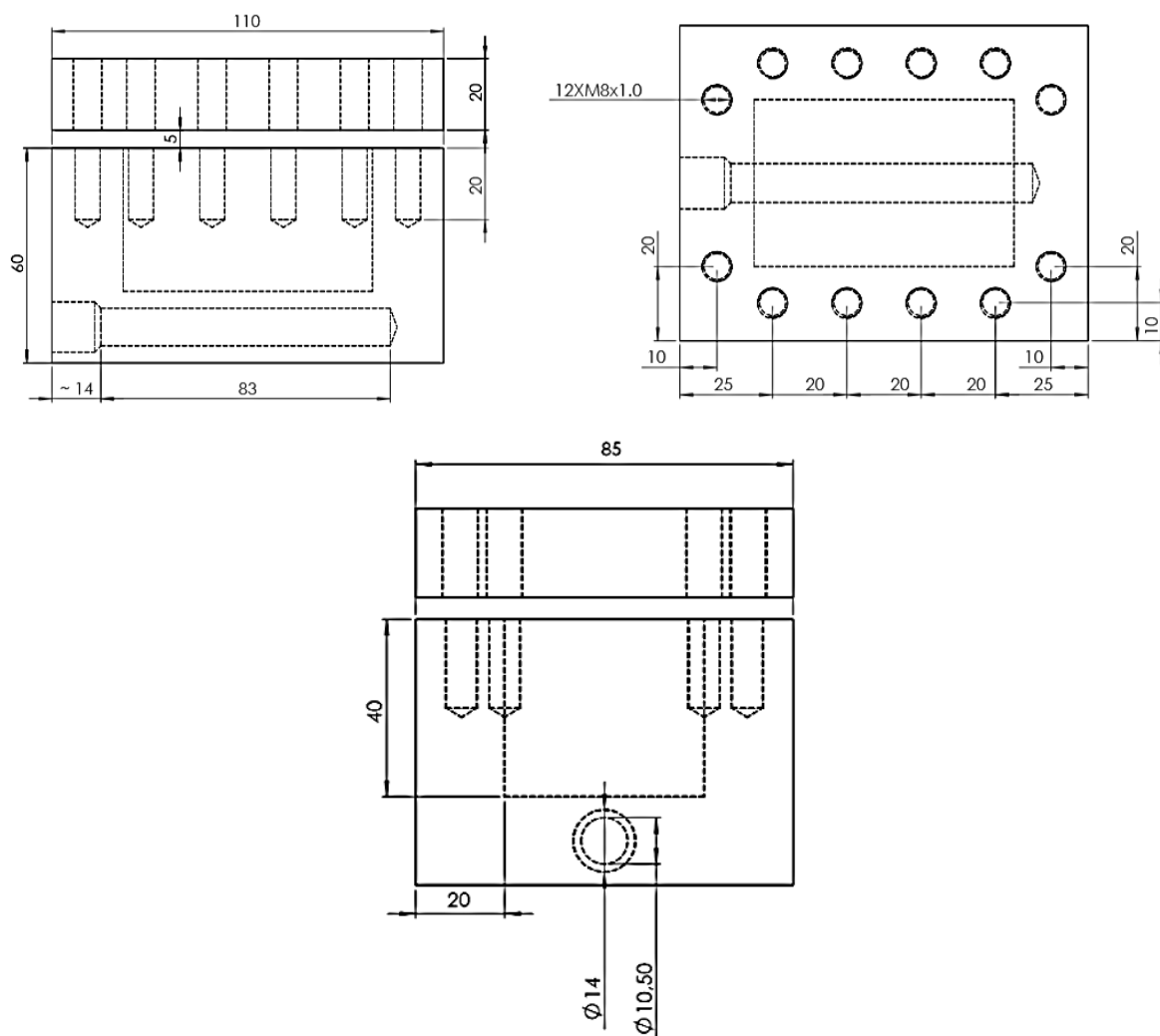


Figura 19 - Desenhos técnicos da célula de alta pressão utilizada durante os ensaios experimentais.

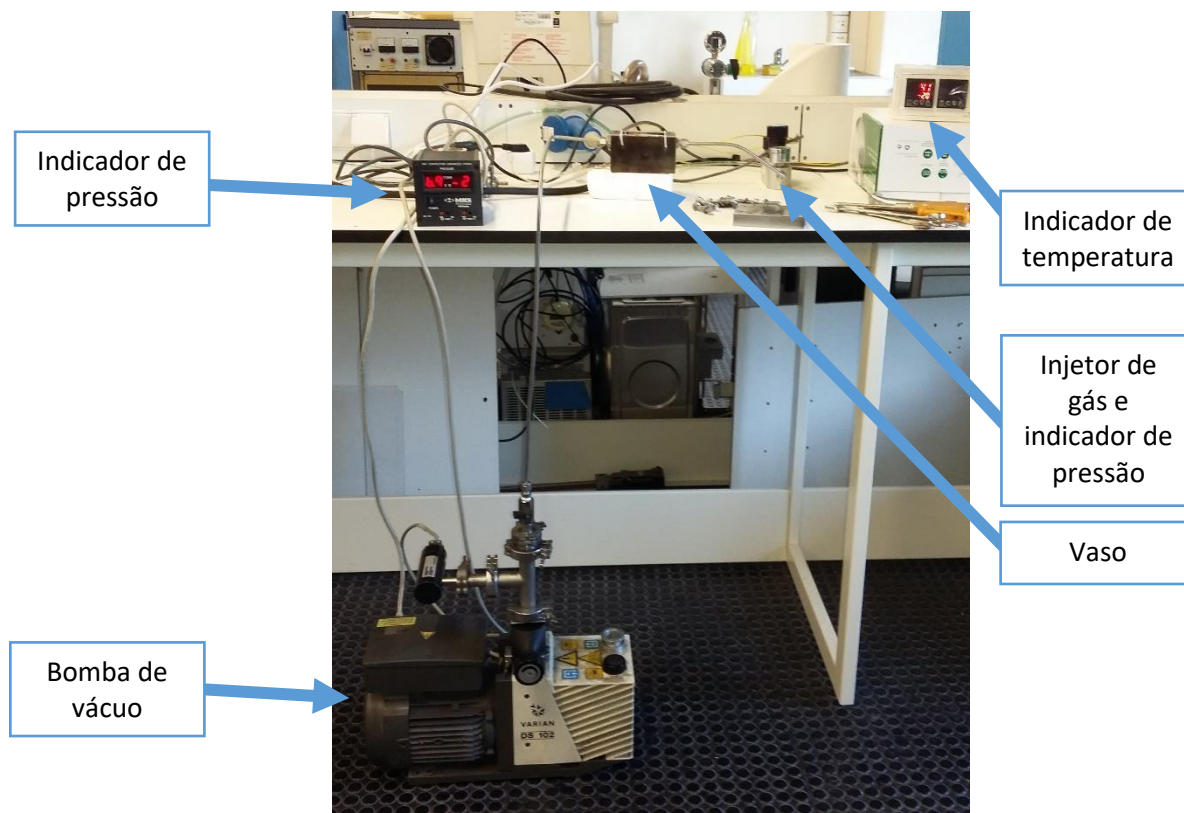


Figura 20 - Equipamento experimental.

Cerca de 4 g de RPET previamente seco a 100 °C em vácuo são colocados no interior da célula. O procedimento é iniciado com o vácuo durante 15 minutos de forma a garantir a ausência de ar no interior da célula. Após este período de tempo o vácuo é desligado e inicia-se a injeção de gás à pressão desejada com o aumento gradual de temperatura até se atingir 300 °C. A célula é mantida a 300 °C durante 30 minutos e no final deste período é reduzida a temperatura para a temperatura desejada de formação de espuma, mantendo-se esta condição durante 30 minutos. No final despressuriza-se e reduz-se a temperatura para a temperatura ambiente. O fluxograma do processo descrito encontra-se exposto na Figura 21.

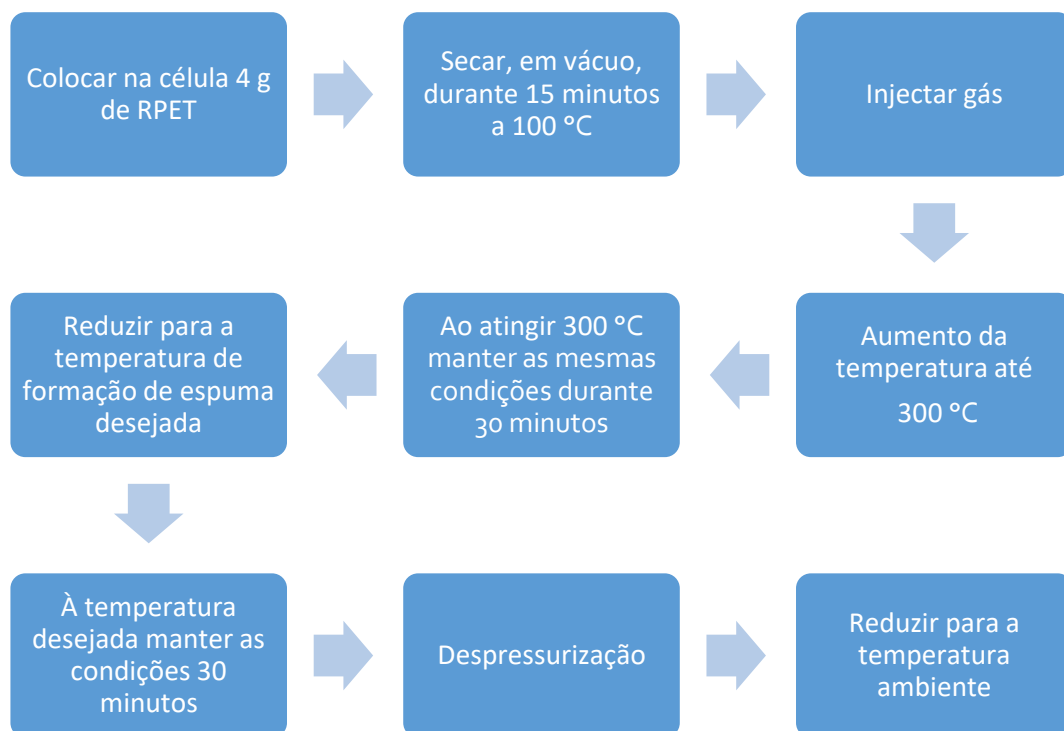


Figura 21 - Fluxograma do procedimento utilizado.

O sistema estudado apresenta variáveis como pressão, temperatura, massa de amostras, caudal volumétrico, tempo, entre outras. Neste trabalho, inicialmente começou-se por estudar a variação da temperatura de formação de espuma entre 250 e 230 °C, mantendo as restantes variáveis constantes. Num fase seguinte mantendo a temperatura constante estudou-se o comportamento da espuma a três pressões diferentes: 120, 75 e 65 bar.

3.4. Caracterização do produto

3.4.1 Caracterização textural

De modo a caracterizar a estrutura celular avaliou-se o tamanho, forma e topologia dos poros. O estudo destes fatores é importante, pois estas influenciam o comportamento mecânico das espumas.

A textura das amostras foi estudada por microscopia, dada à profundidade de campo utilizou-se uma lupa digital como pode ser observada na Figura 22. De modo a determinar a dimensão dos poros recorreu-se ao programa *Bresser MikroCamLab II*.

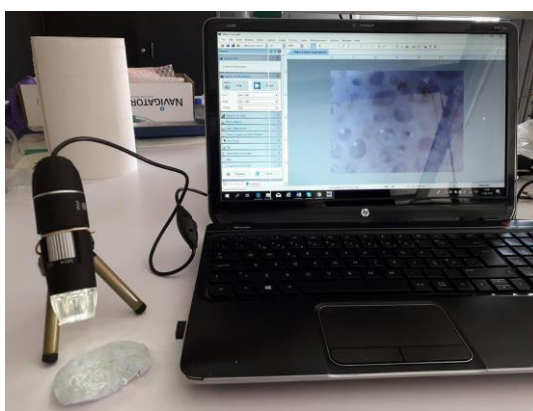


Figura 22 – Lupa digital utilizada para estudar a morfologia das espumas.

3.4.2 Ensaaios de compressão

A análise das propriedades mecânicas, tais como a resposta à compressão, são uma das considerações essenciais no processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de um produto [32]. Assim os ensaios de compressão foram efetuados de modo a perceber se as diferentes espumas obtidas apresentam diferentes respostas à compressão.

Os ensaios de compressão às espumas foram realizados no equipamento Shimadzu AGS-X-10kN, Figura 23, em que se operou com uma velocidade de deformação de 0,5 mm/min e à temperatura ambiente. De referir que antes de realizar estes ensaios poliu-se as amostras com o objetivo de estas apresentarem superfícies paralelas.



Figura 23 – Equipamento de ensaios de compressão.

3.4.3 Ensaio de condutividade térmica

Neste trabalho o produto final teria como aplicação a de um material isolante, neste sentido é necessário avaliar as propriedades relacionadas com mudanças de temperatura. Do ponto de vista térmico as três propriedades físicas mais importantes são a condutividade térmica, a difusividade térmica e o calor específico. [36]

A determinação da condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico do produto foram realizados no equipamento Thermal Constants Analyser TPS 2500S da marca Hot Disk, Figura 24. O sensor utilizado foi do tipo Kapton com 3,189 mm de raio. Para cada espuma foram realizadas três medições de modo a verificar a concordância dos resultados à temperatura ambiente e com um intervalo em cada medição de 15 minutos para permitir a estabilização da temperatura. Cada medição corresponde a 200 pontos operando a uma potência de 10 mW durante 5 segundos.



Figura 24 – Equipamento utilizado nos ensaios de condutividade térmica.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em todos os ensaios realizados.

4.1. Caracterização dos materiais

Como já referido para a formação de espuma é necessário que o agente de expansão se dissolva na matriz polimérica líquida, e para isso é importante conhecer o comportamento do polímero com a temperatura.

4.1.1 Calorimetria diferencial de varrimento - DSC

Durante a análise de DSC, as amostras de RPET foram aquecidas até 300 °C a 10 °C/min. Nas Figura 25, 26 e 27 encontram-se as curvas de DSC de RPETp.i, RPETg, RPETm, respetivamente. Pela análise dos desvios da linha de base é possível determinar o comportamento térmico das amostras. Existem transições de primeira e segunda ordem que modificam a curva de DSC. As transições de primeira ordem dão origem a formação de picos causados por: fusão da amostra; perda de massa causada por vaporização de água, presença de aditivos ou decomposição; cristalização; reações de polimerização; cura; ou oxidação, entre outros. Nas transições de segunda ordem não são observados picos, apenas existem deslocamentos da linha de base em forma de S. Estas transições são características das transições vítreas. [37]

O processo de fusão permite identificar alguns fenômenos relacionados com a estrutura e as propriedades das amostras, como a temperatura de fusão, grau de cristalinidade, identificação de misturas entre outros. O grau de cristalinidade, χ_c é calculado a partir dos resultados obtidos no DSC usando a seguinte equação (1).

$$\chi_c(\%) = \frac{[\Delta H_f]}{[\Delta H_f^o]} \times 100 \quad (1)$$

onde $[\Delta H_f]$ corresponde ao calor de fusão da amostra e $[\Delta H_f^o]$ ao calor de fusão do polímero 100 % cristalino. O valor retirado da literatura para $[\Delta H_f^o]$ de PET corresponde a 140 J/g. [37]

A curva de DSC correspondente ao **RPETp.i**, Figura 25, apresenta duas temperaturas de transição vítreas, Tg, e dois picos de temperaturas de fusão, Tm. Sabendo que a fusão do PET ocorre na gama dos 245-265 °C é possível concluir que o segundo pico corresponde à fusão do PET [38]. A existência de duas temperaturas vítreas e dois pontos de fusão pode dever-se à existência de outro polímero associado com o PET tratando-se de uma mistura de polímeros. De modo a identificar os grupos funcionais presentes em RPETp.i foi realizado um FTIR que irá ser discutido na secção 4.1.3.

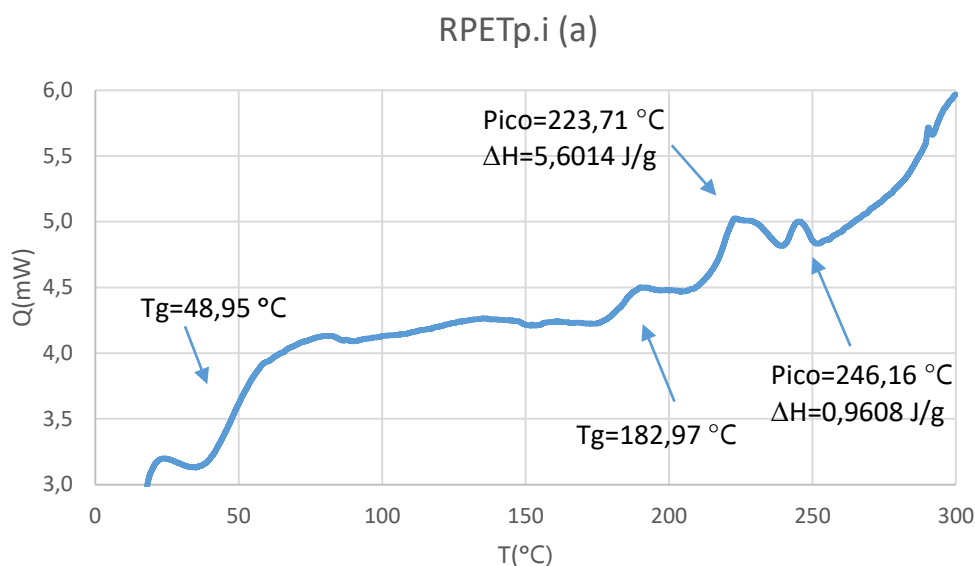


Figura 25 - Curva DSC do RPET pós-industrial cedido pela LifePoly.

Na curva de DSC correspondente ao **RPETg** apresentada na Figura 26 é possível observar uma transição de primeira ordem na região inicial de temperatura. A área contida nesse pico pode estar relacionada com a presença de água na amostra. Quanto à transição vítrea não é possível observar com clareza o seu aparecimento, no entanto pela literatura a temperatura vítrea do PET estará compreendida entre 60 a 85 °C, como dentro desta gama encontra-se a primeira transição da curva de DSC esta impediu a deteção da T_g . Em torno dos 247 °C verifica-se um pico bem definido e simétrico característico da fusão. O valor da temperatura de fusão obtido encontra-se de acordo com os valores da literatura. [38]

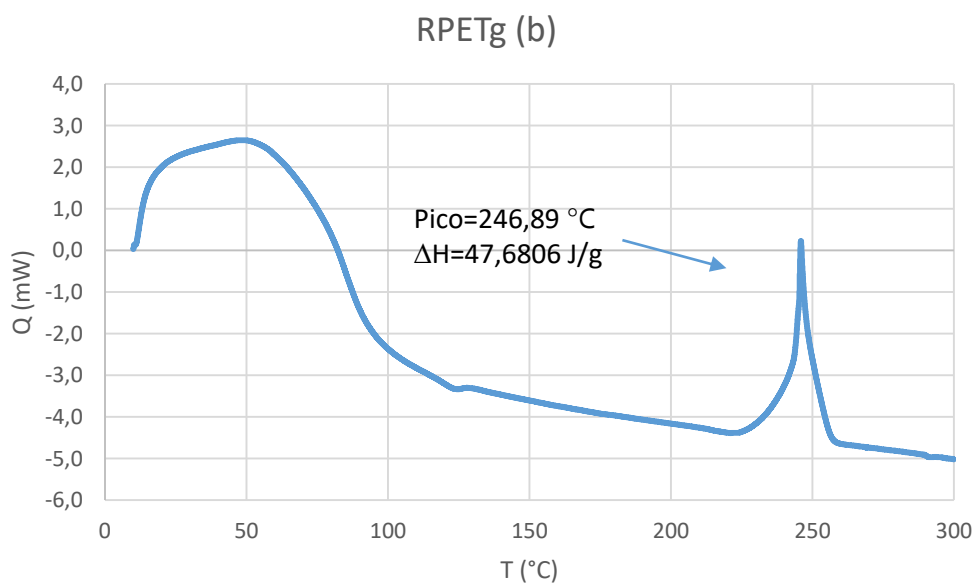


Figura 26 - Curva DSC do RPET de garrafa cedido pela LifePoly.

Na curva de DSC correspondente ao **RPETm**, apresentada na Figura 27 o pico máximo corresponde à temperatura de fusão aos 247 °C. No entanto não é evidente o aparecimento da transição de segunda ordem correspondente à temperatura de transição vítrea, visto que o fluxo de calor não estabiliza nos instantes iniciais. Mas considerando a transição assinalada estima-se o valor de 76 °C como temperatura de transição vítrea, encontrando-se este valor de acordo com a literatura. [38]

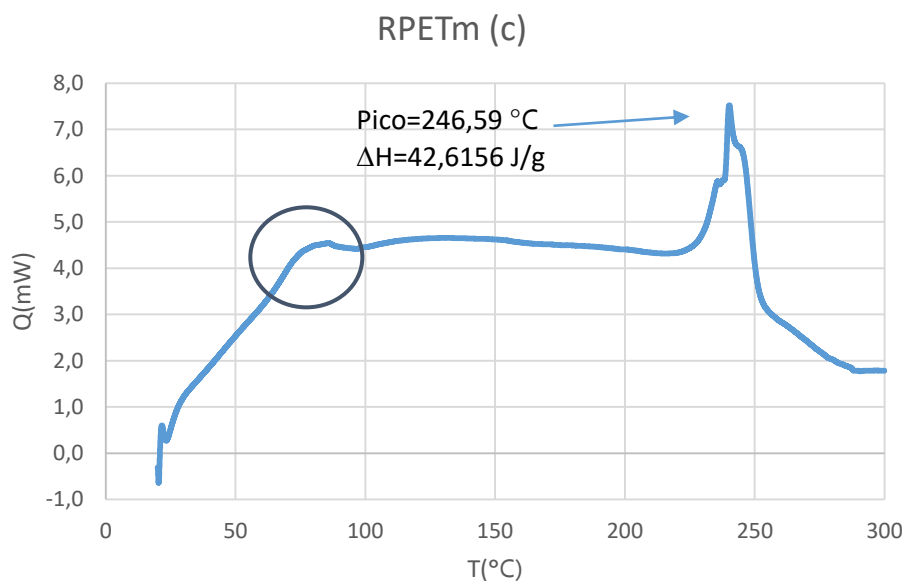


Figura 27 - Curva DSC do RPET de garrafa preparado manualmente.

Usando a Equação (1) determinou-se o grau de cristalinidade de cada amostra, Tabela 4. O índice de cristalinidade obtido para a RPETp.i foi de 4,69 %, valor mais baixo comparativamente aos 34,1 % e 30,4 % das amostras de RPETg e RPETm respetivamente. Fatores como a massa molecular e a taxa de arrefecimento influenciam a cristalização do polímero [37]. O índice de cristalinidade de RPETp.i mostra que as cadeias não estão organizadas e a presença de duas Tg bem definidas são características de material maioritariamente amorfo.

Pela literatura, o índice de cristalinidade de PET está compreendido entre 20 e 50 % [38]. Apesar de RPETg e RPETm não apresentar um índice de cristalinidade elevado encontra-se dentro da gama de valores esperado.

Tabela 4 - Valores de Tg, Tm, entalpias e grau de cristalinidade das amostras de RPET.

| | Tg (°C) | Tm (°C) | [ΔH _f] (J/g) | χ _c (%) |
|----------------|----------------|-----------------|--------------------------|--------------------|
| RPETp.i | 48,95 e 182,97 | 223,71 e 246,16 | 6,5622 | 4,69 |
| RPETg | Não visível | 246,89 | 47,6806 | 34,1 |
| RPETm | 76 | 246,59 | 42,6156 | 30,4 |

4.1.2 Análise mecânica dinâmica - DMA

A análise mecânica dinâmica, DMA é uma técnica que permite estudar propriedades dos materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, da deformação ou por combinação dos parâmetros referidos [39]. Através das propriedades viscoelásticas como o módulo de armazenamento ou módulo elástico, o módulo de perda e o fator de perda é possível a caracterização dos materiais pois estes parâmetros tendem a assumir um comportamento característico em função da variação da temperatura. Através destas propriedades é possível verificar a ocorrência das transições primárias e secundárias como a transição vítrea, sendo esse o objetivo desta análise neste trabalho. [40][41]

Na Figura 28 e 29 estão representados os resultados obtidos na análise mecânica dinâmica das amostras de RPETp.i e RPETg, respetivamente. A região de transição do material entre o estado vítreo e o elastomérico encontra-se assinalado nas figuras 28 e 29, como pode ser observado caracteriza-se pela brusca diminuição do módulo de armazenamento e pelo pico máximo da curva tangente. A leitura da temperatura de transição vítrea mais utilizada na literatura corresponde ao pico da curva tangente. [41]

Na amostra de RPETp.i, Figura 28 são observadas duas variações no módulo de armazenamento, no entanto só na primeira variação existe a ocorrência de um pico na curva de $\tan\delta$ no valor de 95 °C. Comparando estes valores aos resultados obtidos pelo DSC a primeira variação não se encontra de acordo visto que se obteve um valor superior. Quando à segunda transição esta ocorre entre 180 e os 200 °C podendo corresponder à segunda Tg observada na análise de DSC. Verifica-se que a 250 °C existe uma variação no módulo e um pico na curva de $\tan\delta$ correspondendo à temperatura de fusão do material, no entanto pela análise de DSC observam-se duas temperaturas de fusão que não estão presentes nesta análise.

Na Figura 29 estão representados os resultados obtidos da análise DMA para a amostra de RPETg, em que pode ser observada a variação do módulo de armazenamento entre 75 a 100 °C e um pico máximo de $\tan\delta$ nos 98 °C. Como pela análise de DSC não é perceptível o aparecimento da temperatura vítrea não sendo assim possível a comparação de resultados, no entanto o valor de 98 °C encontra-se fora da gama de temperaturas fornecida pela literatura. A segunda transição do módulo de armazenamento vai de encontro à temperatura de fusão verificada na análise de DSC.

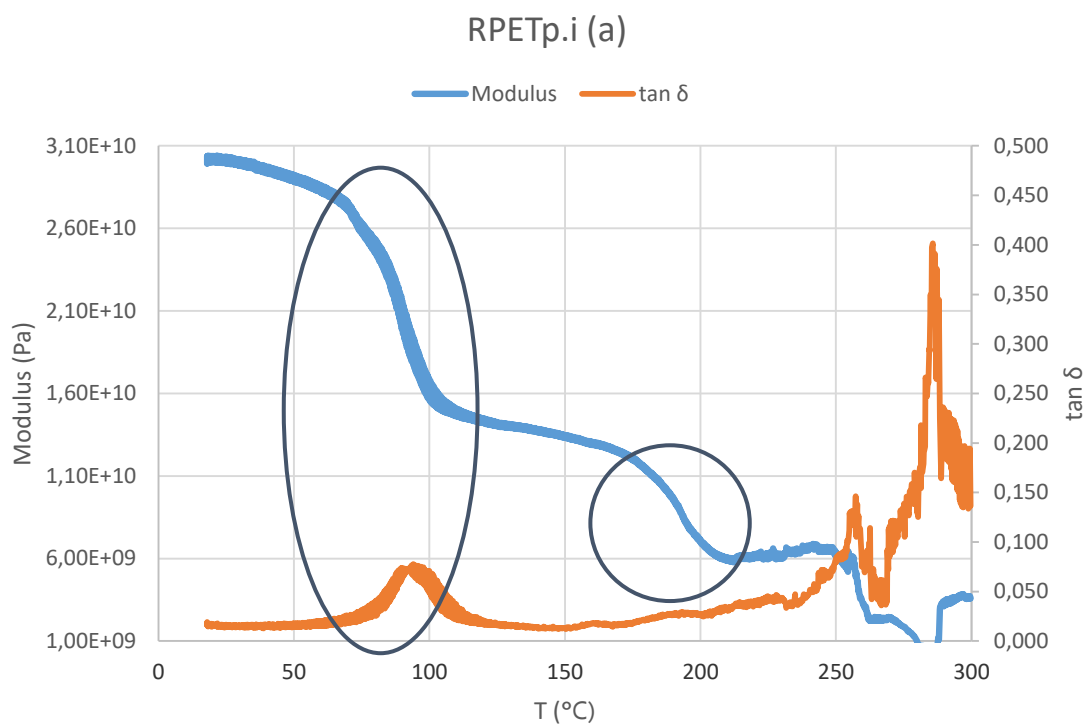


Figura 28 - Curva DMA do RPET pós-industrial cedido pela LifePoly.

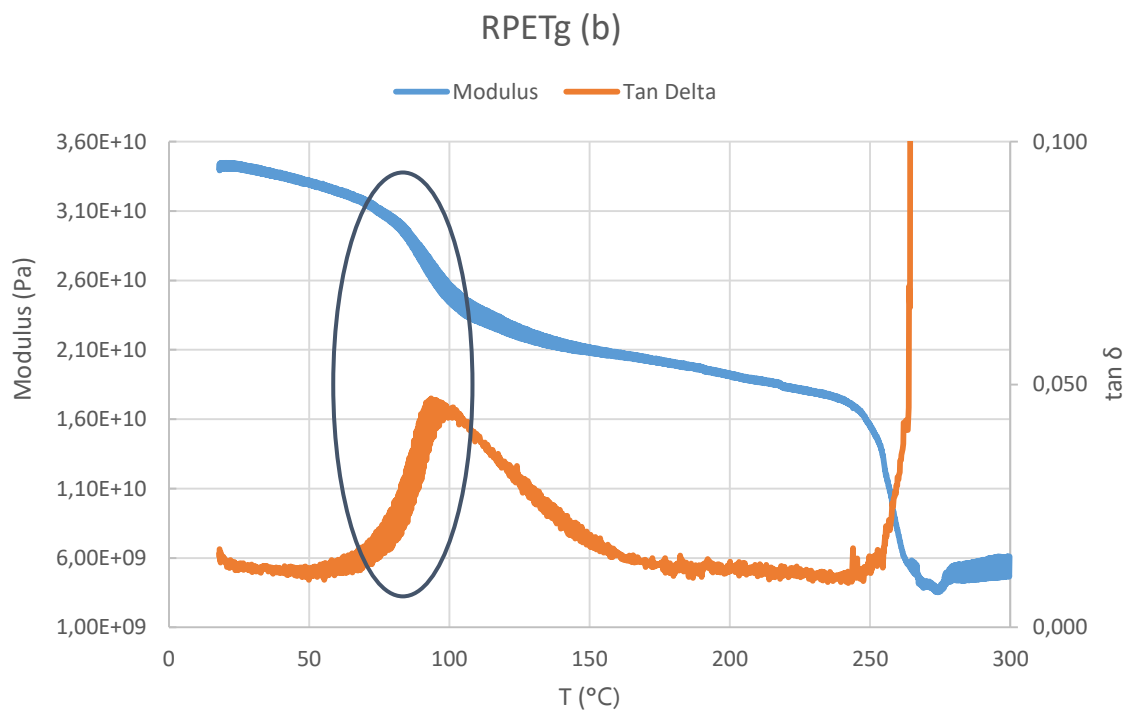


Figura 29 - Curva DMA do RPET de garrafa cedido pela LifePoly.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier - FTIR

A espectroscopia estuda as interações da radiação eletromagnética com a matéria tornando-se uma técnica importante na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas.

Este estudo foi efetuado na região média, compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} , onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais correspondendo às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e o primeiro nível excitado. Assim esta região é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR. [42]

Os espectros de PET contêm como bandas principais a 3100-2800 cm^{-1} correspondente ao alongamento da ligação C-H aromático e alifático, a 1780-1650 cm^{-1} ao alongamento da ligação C=O do grupo éster carbonilo, 1470-1350 cm^{-1} para os modos vibratórios de flexão e oscilação do segmento de etilenoglicol e outras ligações C-H, C-C, entre outras, 1235 cm^{-1} para o alongamento do grupo éster, 1090 cm^{-1} para o grupo O-CH₂ e 1016-725 cm^{-1} para as bandas aromáticas. [43][44]

Na Figura 30 estão representados os espectros obtidos das três amostras de RPET. Como pode ser observado verifica-se uma similaridade dos espectros de RPETg com RPETm. Estas amostras apresentam como bandas principais as bandas descritas do espectro característico de PET e o facto de o espectro não apresentar bandas além das associadas para a sua estrutura confirma que os aditivos não estão presentes em quantidades significativas.

Quando ao espectro de RPETp.i as bandas características do PET não se destacam e a baixa intensidade do pico característico do grupo carbonilo indica que esta amostra apresenta uma baixa concentração de PET na sua constituição, o que se torna coerente com o pequeno pico detetado no DSC efetuado.

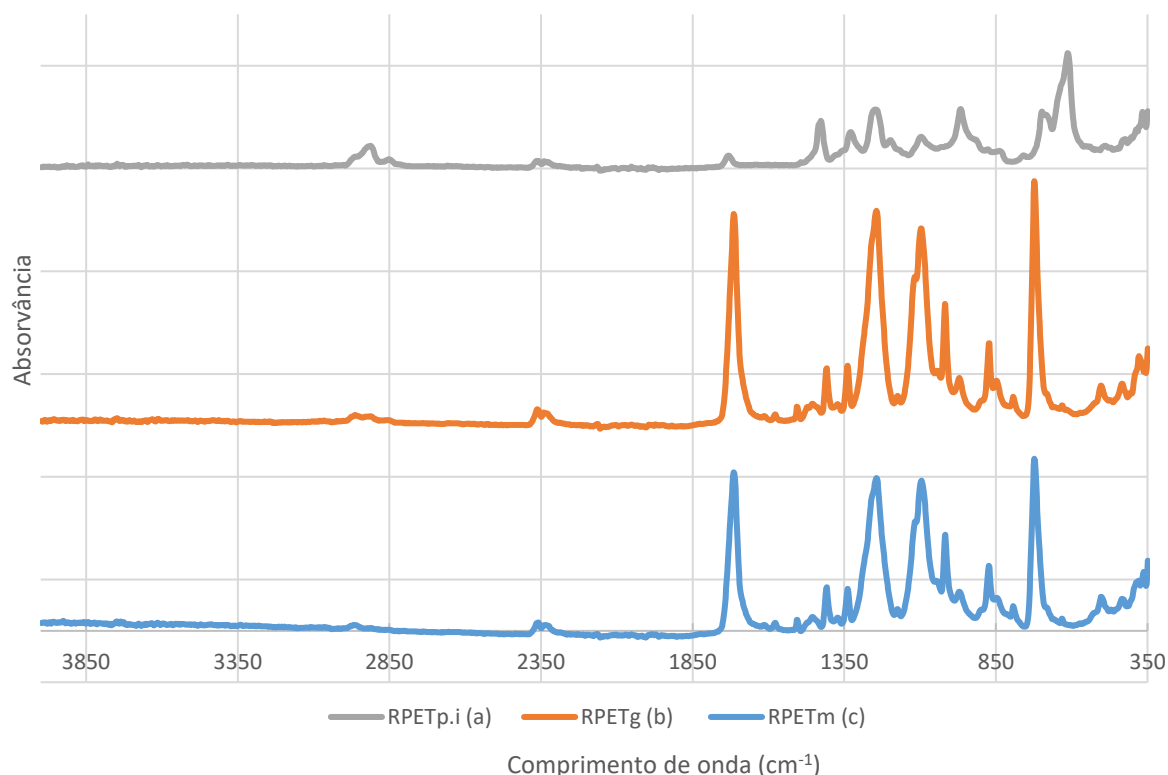


Figura 30 - Espectros FTIR dos tipos de RPET utilizados, em que a 1ª curva corresponde ao RPET pós-industrial cedido pela LifePoly, a 2ª curva corresponde ao RPET de garrafa cedido pela LifePoly e a 3ª curva corresponde ao RPET de garrafa preparado manualmente.

De modo a identificar a constituição de RPETp.i foi comparado o seu espectro com espectros dos polímeros mais comuns industrialmente e estudadas as frequências das bandas observadas. Num espectro de FTIR existem duas regiões distintas: entre 4000 a 1500 cm^{-1} e 1500 a 400 cm^{-1} . Na primeira região a existência de poucas bandas facilita o processo de identificação permitindo atribuir correspondências às vibrações dos grupos funcionais presentes, enquanto que na segunda região, conhecida como a impressão digital, a presença de muitas bandas dificulta a identificação.

Na Figura 31 está representado o espectro de RPETp.i sobreposto a um típico espectro de PVC. Como pode ser observado existe coerência nas bandas típicas de PVC em que na zona dos 2900 cm^{-1} as bandas correspondem à deformação axial de C-H, a 1339 cm^{-1} à deformação do grupo CH_2 , 1240-1257 cm^{-1} à vibração de deformação angular do tipo *rocking* de C-H, 961 e 600 cm^{-1} correspondem respetivamente às vibrações de deformação angular do tipo *trans wagging* e *cis wagging* de C-H e em 844 cm^{-1} ao alongamento de C-Cl. [45][46]

O poli(cloreto de vinilo), PVC, é relativamente duro e muitas vezes são adicionados plasticizantes à sua constituição. Os plasticizantes mais utilizados são dibutilftalato e bis(2-etilhexil) ftalato. As bandas características destes ftalatos no PVC estão presentes na zona de 1725 cm^{-1} correspondente ao alongamento da ligação dupla entre o carbono e oxigénio, a 1250 e 1100 cm^{-1} para as bandas de C-O. As bandas de C=O e C-O podem corresponder às bandas mais intensas no espectro

de PVC plasticizado. A região do alongamento de C-Cl, situada entre 604 a 638 cm^{-1} envolve a sobreposição de várias bandas de absorção tornando a sua identificação complexa. [47]

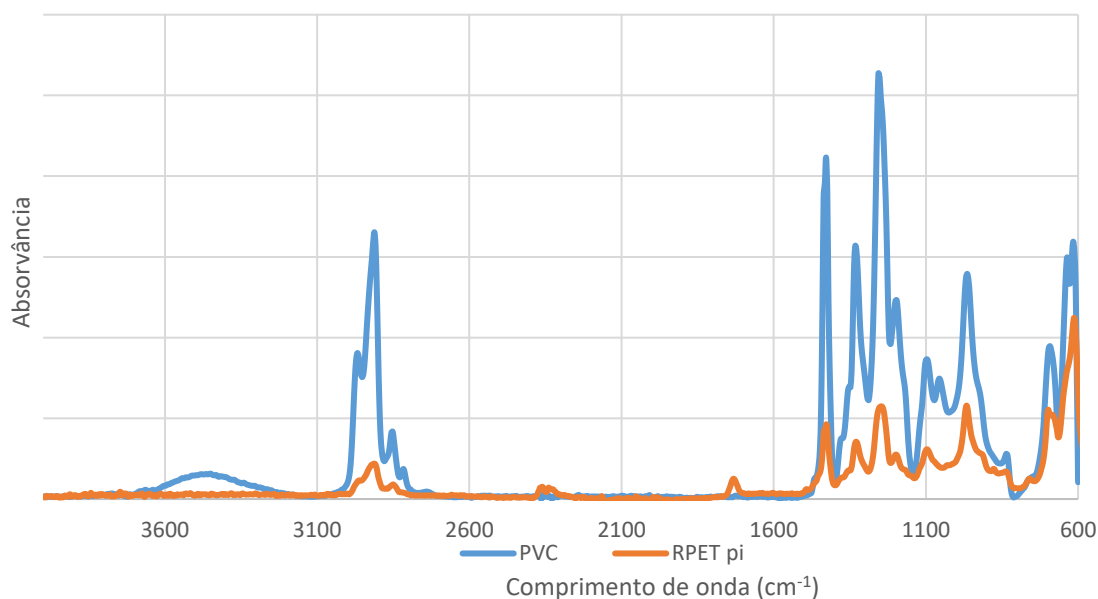


Figura 31 – Comparação dos espectros FTIR de PVC e RPET pós-industrial cedido pela LifePoly.

4.1.4 Análise termogravimétrica - TGA

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica que estuda a variação de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Através desta técnica é possível identificar a temperatura a que a amostra inicia a sua decomposição, tornando esta informação útil ao nível de processamento. [33]

Na Figura 32 estão representadas graficamente os resultados obtidos da análise termogravimétrica, como pode ser verificado os dois RPET estudados apresentam uma resposta de variação de massa da amostra em função da temperatura similar. Pelos resultados obtidos das técnicas já discutidas anteriormente não seria de esperar a similaridade observada nesta análise.

Pelas curvas apresentadas observa-se que nos RPET estudados existe apenas uma única etapa de decomposição em torno dos 430 °C. As amostras demonstraram ser termicamente estáveis entre 25 a 370 °C não se verificando uma perda de massa significativa durante este intervalo de temperaturas. A partir dos 370 °C é iniciado o processo de decomposição das amostras até aos 460 °C onde se verifica uma perda significativa de massa originada pela degradação térmica das cadeias do polímero. Por fim, a temperaturas superiores a 460 °C a curva indica uma perda contínua e lenta de massa até à

temperatura final de 800 °C. No final verifica-se que nos RPET em estudo, 20 % da massa original permanece após a análise.

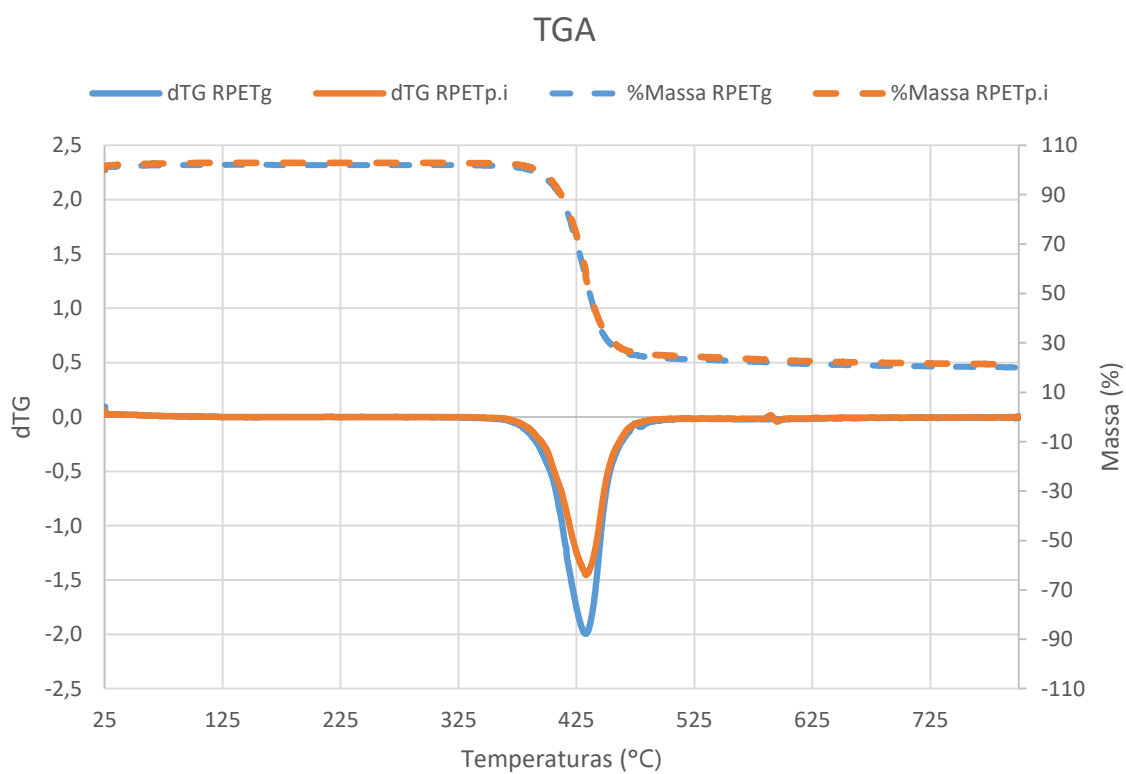


Figura 32 – Resultados obtidos na análise de TGA, onde as curvas a tracejado correspondem à perda de massa e as curvas contínuas à dTG.

Pelas análises anteriores DSC, DMA e FTIR a amostra de RPETp.i sugere a presença de outros constituintes na sua constituição. Apesar do espectro de RPETp.i se apresentar idêntico a um típico espectro de PVC pela técnica de termogravimetria tal não se confirma.

Pela literatura verifica-se que o comportamento da variação de massa de amostras de PVC em função da temperatura é singular. A temperatura inicial da decomposição de PVC é inferior a outros polímeros nomeadamente de PET e esta ocorre em dois estágios distintos. Primeiramente entre 250 e 320 °C existe a principal perda de massa, cerca de 65 %, dependendo dos estabilizadores e aditivos que o PVC contém na sua constituição. O segundo estágio apresenta-se entre 350 e 525 °C, sendo que no final permanece 10 % da amostra inicial. [48][49]

Assim, não é possível uma identificação clara da constituição de RPETp.i. De notar que o espectro realizado analisa a composição superficial do polímero sólido o que pode dificultar e limitar a interpretação das bandas.

4.2. Método de produção de espuma

Como referido anteriormente, o método adotado para a realização do procedimento experimental necessitou de uma célula de alta pressão. Esta célula projetada e maquinada para o procedimento em causa apresentou algumas debilidades na sua utilização. No processo operou-se a pressões até 120 bar o que forçou a que o equipamento apresentasse um bom isolamento nas peças responsáveis pelo mesmo. Idealmente dever-se-ia ter projetado na peça uma concavidade para se colocar um anel de vedação de modo a selar o gás, no entanto como tal não foi efetuado ao longo do trabalho realizaram-se testes utilizando três tipos de vedante com o mesmo formato da parte superior da célula: 1) filme de alumínio com uma espessura de 0,1 mm que não serviu para o efeito; 2) placas de teflon com duas espessuras diferentes demonstraram ser vedantes adequados. Inicialmente foi utilizada uma placa de 1 mm de espessura e num segundo momento passou-se a utilizar uma placa com 0,5 mm. A alteração de espessura da placa não revelou qualquer impacto no procedimento.

É recomendável que não se opere com placas de teflon acima de 230 °C, para estas não deteriorarem as suas propriedades. No entanto neste trabalho é necessário operar acima desta temperatura, como não foi possível utilizar outro material vedante utilizou-se teflon, verificando-se seu estado no final de cada nova experiência, sendo este substituindo sempre que necessário.

O procedimento de produção de espuma apresenta três etapas: (1) dissolução de um agente expensor no polímero a uma temperatura e pressão desejada; (2) nucleação e crescimento celular impulsionado pela instabilidade termodinâmica como resultado da despressurização e (3) estabilização celular com a diminuição da temperatura [34]. No procedimento experimental começou-se por estudar a variação da temperatura de formação de espuma entre 230 e 250 °C, no entanto quando se despressurizava dentro desta gama de temperaturas o produto apenas espumava num ponto central, como pode ser observado pela Figura 33. Este resultado pode ser causado pelas diferenças de temperatura ao longo da câmara, visto que o aquecimento é efetuado com um cartuxo de temperatura e o seu controlo é apenas determinado num único ponto da câmara, não sendo assim possível garantir que exista uma temperatura homogénea em toda a câmara.

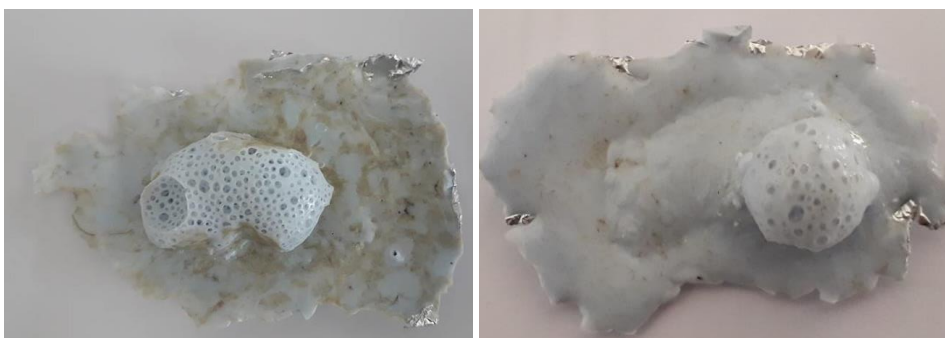


Figura 33 - Resultado obtido usando uma temperatura de formação de espuma entre 230-250 °C.

De modo a garantir que a despressurização ocorre em toda a matriz polimérica fundida, numa segunda fase do trabalho passou-se a operar a 300 °C, ultrapassando o problema anterior, espumando toda a área da câmara e pelos resultados obtidos na análise termogravimétrica estes demostram que as amostras se encontram estáveis a esta temperatura. Mantendo a temperatura constante pretendeu-se avaliar o comportamento da espuma a três pressões diferentes 120, 75 e 65 bar.

Em cada ensaio mediu-se o comprimento, largura e espessura do produto obtido como apresentado na Tabela 5 o que permitiu determinar o volume associado, comparando este com o volume obtido apenas com a matriz fundida, sem expansão, permitiu avaliar a taxa de expansão.

Tabela 5 - Dimensões obtidas em cada experiência, em que a b e c correspondem respetivamente ao comprimento, largura e espessura da espuma resultante.

| Ensaio | P (bar) | a (mm) | b (mm) | c (mm) | V (mm ³) | Taxa expansão |
|--------------|---------|--------|--------|--------|----------------------|---------------|
| Sem expansão | 1 | 63,67 | 41,33 | 1,33 | 3508,74 | 1,0 |
| A | 120 | 62,50 | 42,33 | 9,17 | 24250,67 | 6,9 |
| B | 75 | 62,25 | 41,42 | 8,25 | 21309,84 | 6,1 |
| C | 65 | 63,00 | 41,92 | 2,92 | 7711,51 | 2,2 |

Através da Figura 34 observa-se que não existe uma variação significativa na espessura do produto final quando se opera à pressão 65 bar, quando comparada com a matriz apenas fundida. A esta pressão a espuma obtida demonstrou um comportamento frágil e quebradiço não sendo possível efetuar ensaios de condutividade térmica. Como pode ser verificado operando à pressão mais elevada obtém-se um valor de espessura superior. A taxa de expansão aumenta com a pressão de operação, no entanto encontra-se limitada pela massa de matéria-prima utilizada.

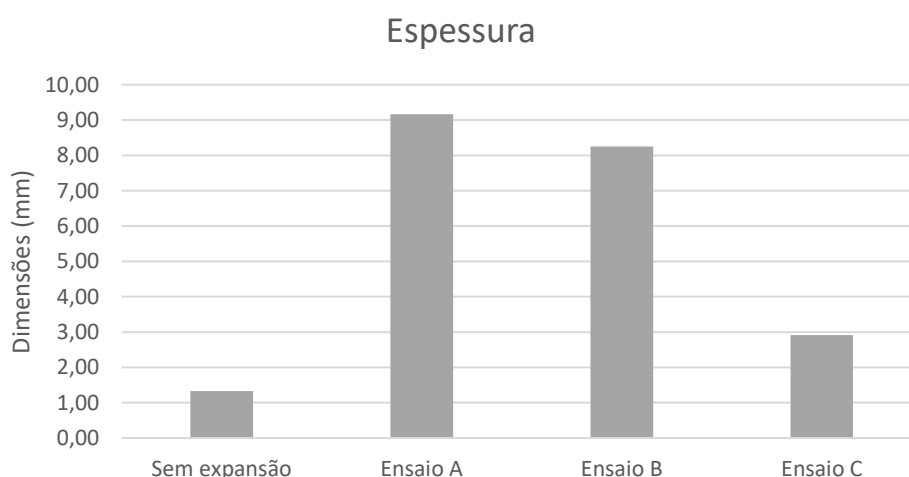


Figura 34 - Comparação das espessuras obtidas em cada experiência.

4.3. Caracterização do produto

De modo a compreender o comportamento das espumas estudou-se a textura, a resposta à deformação quando exposta à compressão e a sua condutividade térmica associada.

4.3.1 Caracterização textural

As propriedades dos sólidos celulares dependem diretamente da forma e da estrutura dos poros, assim torna-se importante caracterizar o seu tamanho, forma e topologia. [50]

Os ensaios foram realizados a três pressões diferentes com o objetivo de observar as modificações na estrutura celular. O aumento da pressão de operação na produção de espuma resultou numa mudança significativa na morfologia das mesmas, como pode ser observado na Figura 35. Nos ensaios A e B ambos desenvolveram uma estrutura porosa de células fechadas. No ensaio C os poros formados à superfície apresentam-se como abertos, no entanto, como se verá abaixo, os poros no interior são fechados. Entre os ensaios realizados existem diferenças quanto à homogeneidade no tamanho dos poros, que irá ser discutido de seguida.

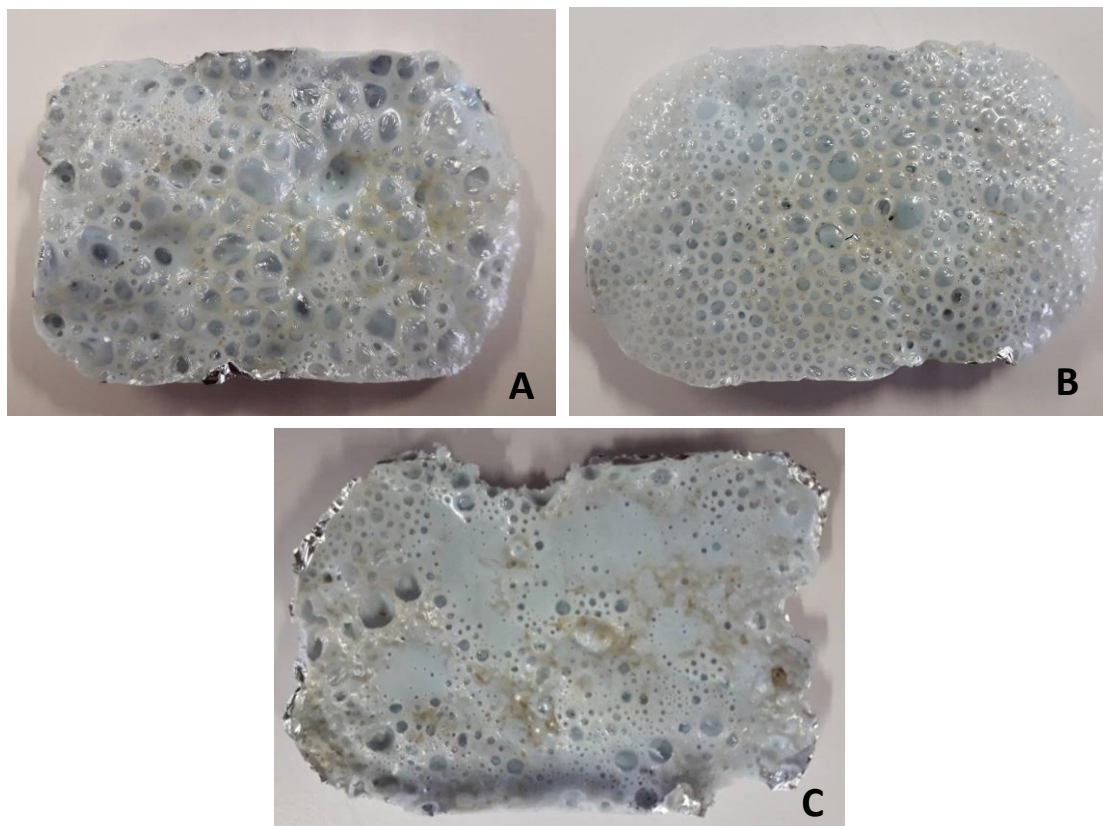


Figura 35 - Espumas obtidas no trabalho desenvolvido.

Na Figura 36, 37 e 38 referentes aos ensaios de microscopia são apresentadas as estruturas celulares das espumas obtidas nos ensaios efetuados.

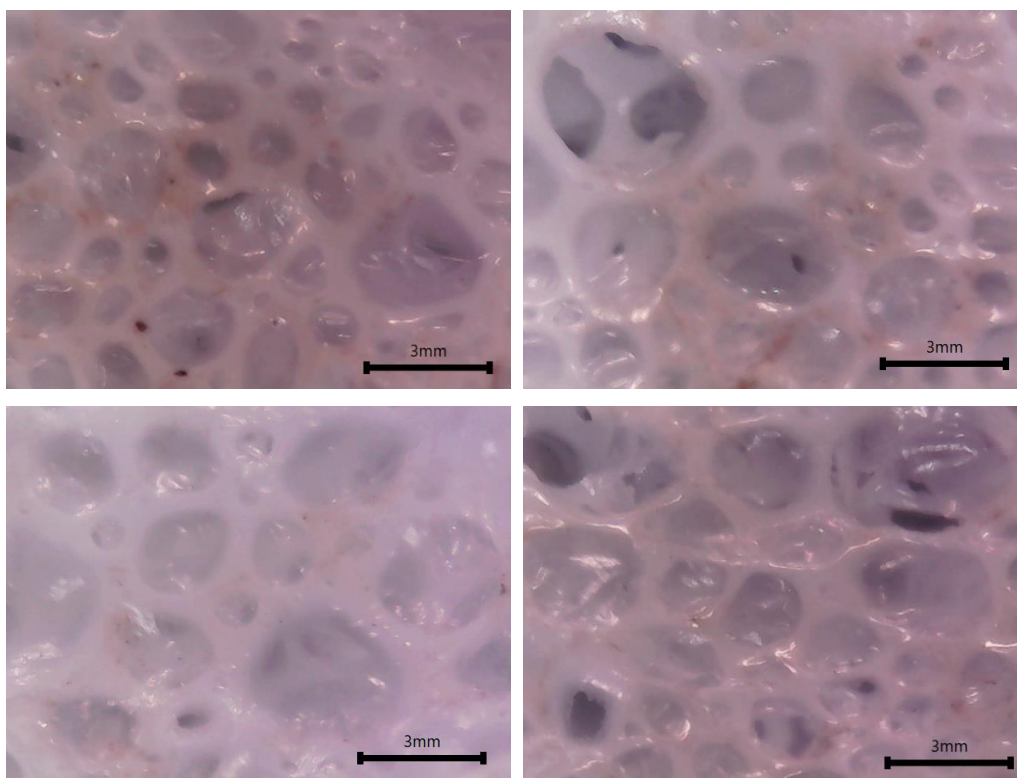


Figura 36 - Morfologia obtida no ensaio A.

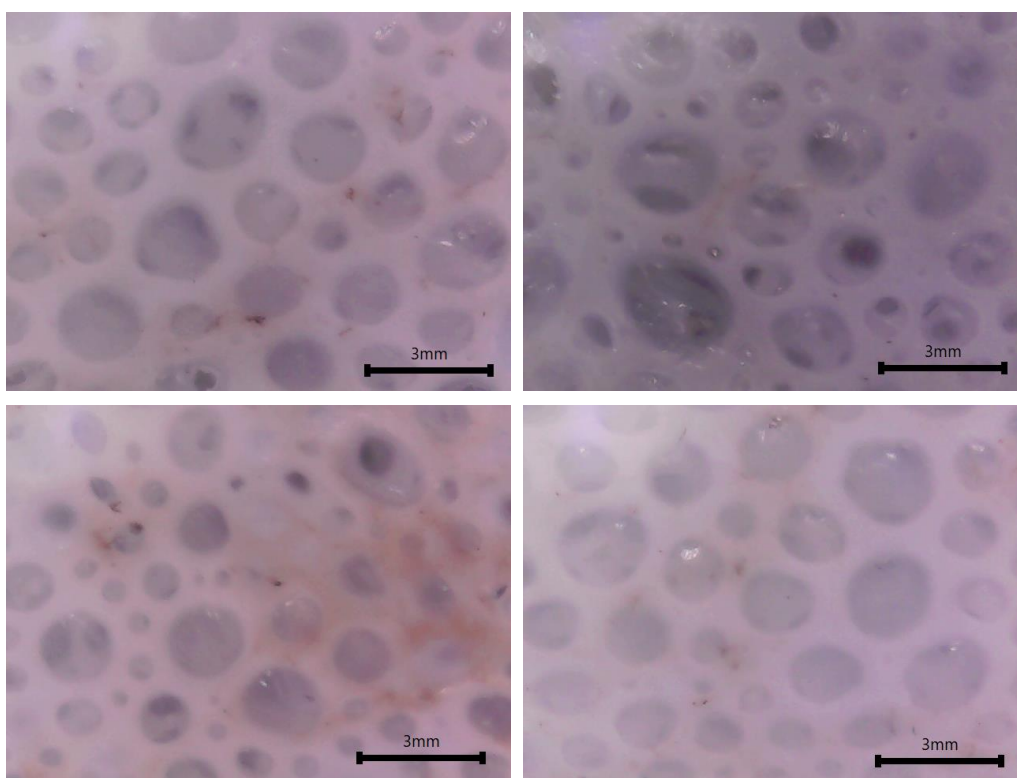


Figura 37 - Morfologia obtida no ensaio B.

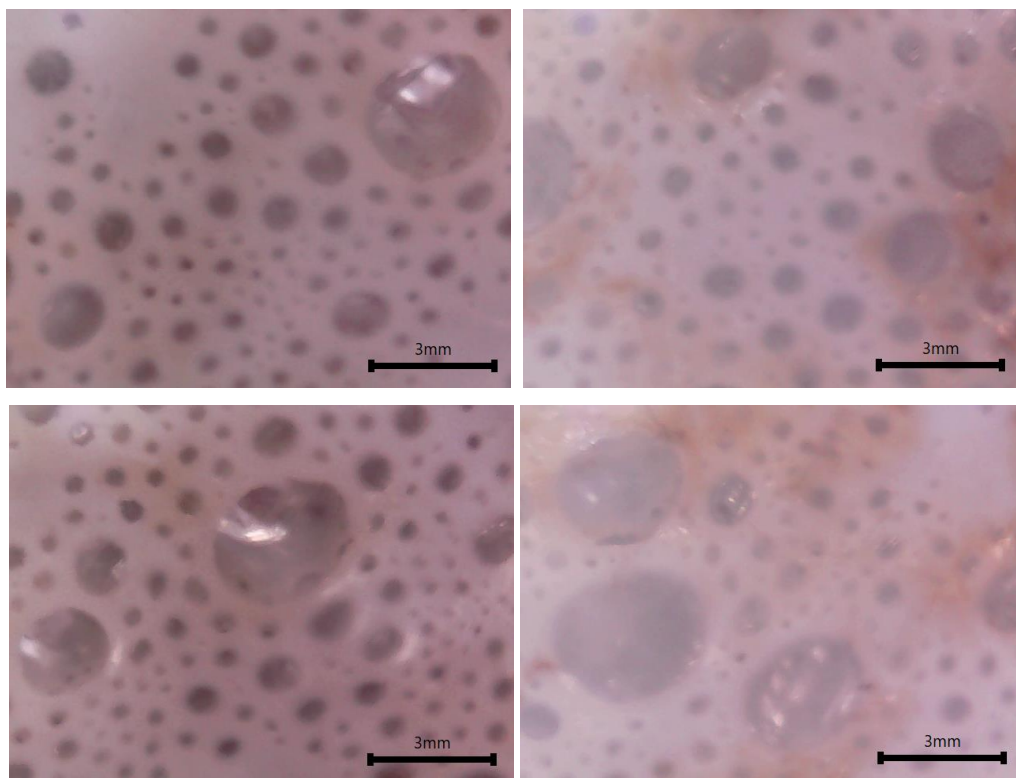


Figura 38 - Morfologia obtida no ensaio C.

A forma dos poros é um fator importante, quando estes são simétricos as propriedades são isotrópicas, mas quando estes são ligeiramente alongados ou achatados as propriedades dependem da direção [50]. Como pode ser observado em todos os ensaios as espumas obtidas apresentam um poro esférico. É possível, ainda distinguir os poros como bidimensionais e tridimensionais. Na primeira situação os poros apresentam paredes celulares comuns entre si, enquanto no caso dos poros tridimensionais as suas paredes celulares apresentam orientações aleatórias no espaço. Nos ensaios em estudo os poros apresentaram ser tridimensionais. Neste tipo de poros ainda se diferenciam poros fechados ou abertos, sendo que no caso em estudo maioritariamente verifica-se a existência de poros fechados na constituição das espumas.

Através da análise das micrografias recolheu-se os diâmetros dos poros presentes em cada ensaio, permitindo a determinação do diâmetro médio, máximo, mínimo e o desvio associado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6 e Figura 39.

Tabela 6 – Características dos diâmetros dos poros.

| Ensaio | Média (mm) | Máximo (mm) | Mínimo (mm) | Desvio |
|--------------------|------------|-------------|-------------|--------|
| A – 120 bar | 1,72 | 4,80 | 0,35 | 0,987 |
| B – 75 bar | 1,16 | 3,55 | 0,27 | 0,602 |
| C – 65 bar | 0,667 | 3,89 | 0,23 | 0,522 |

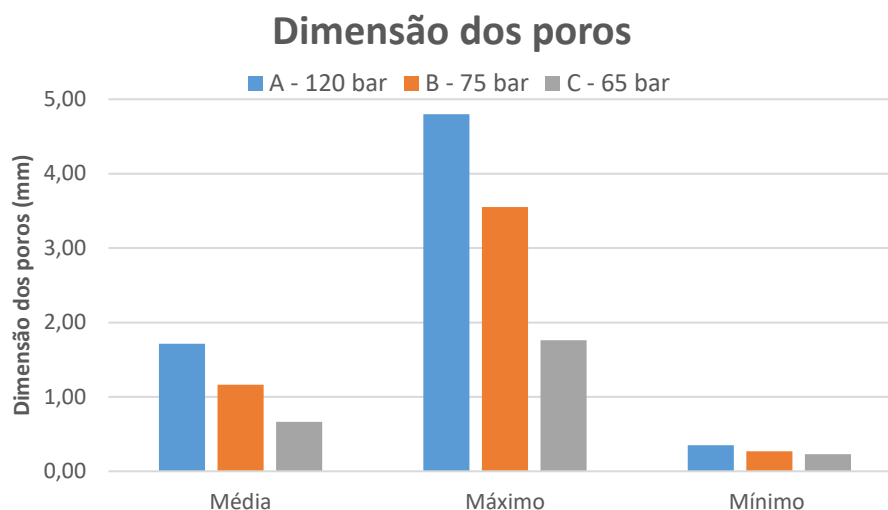


Figura 39 – Dimensão dos poros nos ensaios efetuados.

A distribuição da dimensão dos poros encontra-se representada na Figura 40, 41 e 42.

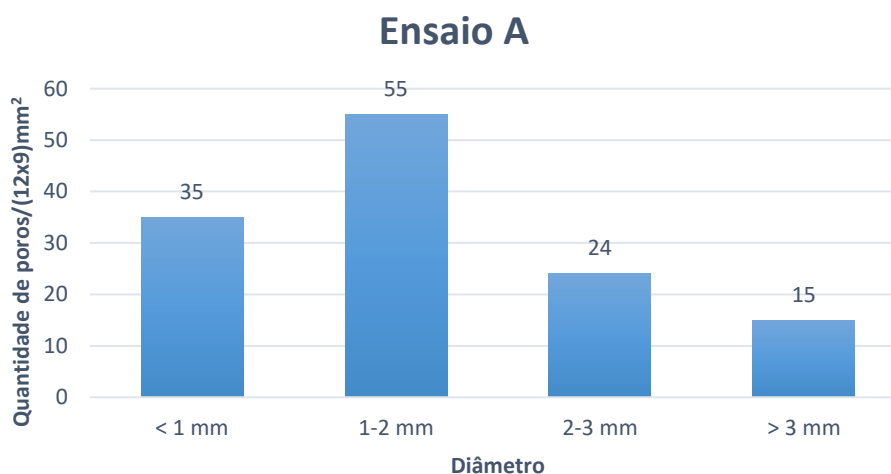


Figura 40 - Distribuição da dimensão de poros no ensaio A.

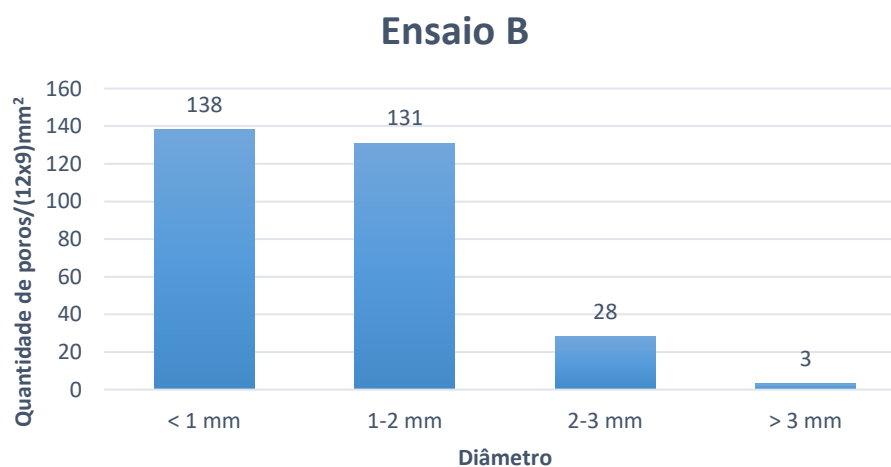


Figura 41 - Distribuição da dimensão de poros no ensaio B.

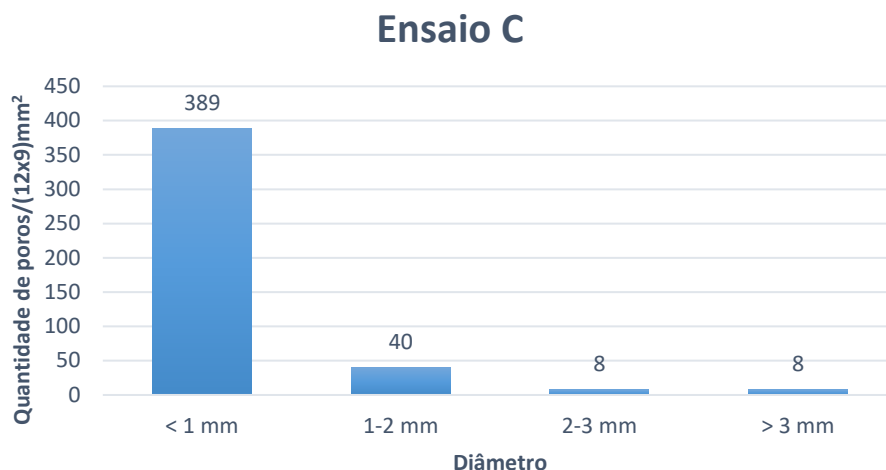


Figura 42 - Distribuição da dimensão de poros no ensaio C.

Pela análise da Tabela 6 e Figura 39, 40, 41 e 42 observa-se, como esperado, que o diâmetro dos poros depende da pressão de solubilização. Os poros das espumas em estudo não apresentam a mesma dimensão e, tendencialmente o diâmetro diminui com a diminuição da pressão utilizada.

Pela distribuição da dimensão dos poros e pelo desvio obtido verifica-se que no ensaio A os poros apresentam uma distribuição ampla na gama de valores, ou seja existe uma maior heterogeneidade na dimensão dos poros. Neste ensaio verifica-se a existência uma maior quantidade de poros com diâmetro superiores.

No ensaio B existe uma maior homogeneidade na distribuição da dimensão dos poros, resultando uma espuma com uma maior quantidade de poros com diâmetros inferiores a 2 mm.

Quando a pressão de saturação é baixa, ensaio C, existe uma menor quantidade de gás solubilizado na matriz polimérica resultando uma espuma heterogênea e instável. Neste caso, Figura 38 verifica-se uma maior quantidade de poros com diâmetros inferiores a 1 mm, no entanto devido à baixa pressão não se verifica uma expansão significativa.

4.3.2 Ensaio de compressão

O estudo das propriedades mecânicas nos materiais poliméricos são importantes e de interesse tecnológico, devido aos requisitos e exigências que estes materiais apresentam nas suas aplicações.

Os ensaios de compressão são efetuados através da aplicação de uma solicitação ao material sob condições controladas, geralmente a uma velocidade de deformação constante, até a rutura do material [51]. Os materiais celulares apresentam uma resposta típica à compressão, Figura 43, compreendida por três estágios de deformação. [50]

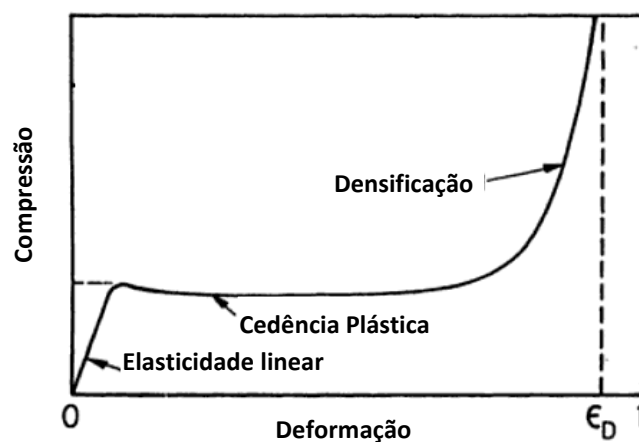


Figura 43 - Curva típica de compressão-deformação de uma espuma plástica. [50]

Tipicamente existe um estágio inicial de elasticidade linear a baixas tensões seguido por uma longa zona de cedência plástica onde a tensão perdura durante uma elevada gama de valores de deformação.

As espumas estudadas não apresentaram o estágio de elasticidade linear demarcado, tal como é expectável, como pode ser observado pela Figura 44. A curva compressão-deformação resultante apresentou duas regiões bem definidas: cedência plástica e densificação. No ensaio A e B do ponto de origem do gráfico até ao ponto 2 corresponde ao estágio de cedência plástica e no ensaio C esta zona encontra-se compreendida entre o ponto de origem e o ponto 1.

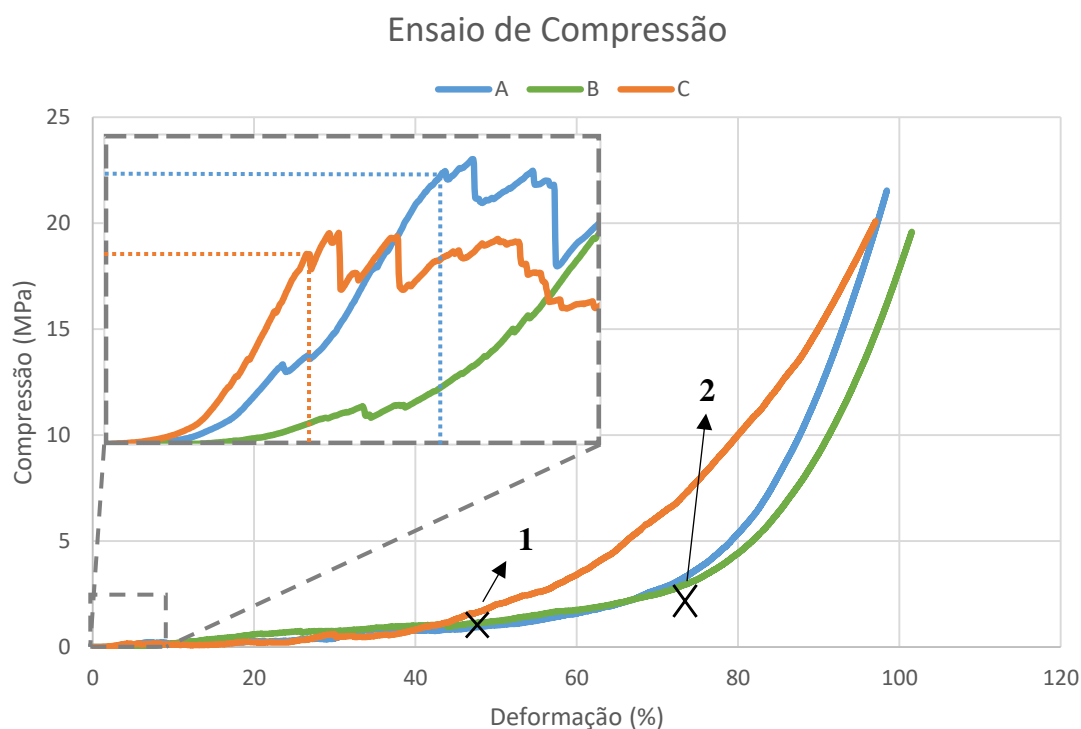


Figura 44 – Curva compressão-deformação obtida nos ensaios de compressão às espumas A, B e C.

A região de elasticidade linear é esperada nos momentos iniciais de deformação, geralmente até 5 %. Neste primeiro estágio a deformação ocorre elasticamente, isto é, se tensão aplicada ao material for retirada este recupera a sua forma original. A deformação depende do tipo de células presentes na espuma, no caso de espuma com uma estrutura de porosidade fechada ocorre um alongamento e flexão das paredes celulares [50]. Pelos resultados obtidos, Figura 44, não se evidencia a presença do estágio inicial de deformação elástica, podendo dever-se principalmente à distribuição e dimensão heterogênea dos poros nas espumas produzidas. Nos ensaios de compressão as amostras devem apresentar uma orientação paralela às superfícies do equipamento utilizado, de modo a garantir o aparecimento da região de elasticidade linear. Por outro lado, é necessário ter em consideração que a região elástica ocorre nos instantes iniciais, onde a tensão de compressão é baixa, e assim, a inexistência desta região pode dever-se à sensibilidade do equipamento.

A cedência plástica deve-se à decomposição das forças de compressão nas paredes celulares das espumas alterando a sua forma de modo permanente, ou seja, a deformação é irreversível [50]. Nesta região pequenas variações de compressão traduzem-se em elevadas deformações, em que se verifica o colapso da maioria dos poros celulares. Esta região encontra-se limitada pela deformação máxima de 43 % no ensaio C e 65 % no ensaio A e B com um força de compressão máxima associada de 1,0 MPa e 2,1 MPa, respetivamente.

No último estágio de compressão, designado por densificação, o aumento do valor de compressão provoca a esmagamento das células tornando o material mais compacto aproximando a densidade da espuma à densidade do material base. [50]

Os resultados experimentais evidenciam curvas de compressão-deformação com diferenças significativas, diferindo na forma da região de cedência plástica em que no ensaio C esta é menor. As espumas obtidas no ensaio A e B apresentam uma maior capacidade de absorção de energia devida à sua extensa região de plasticidade quando comparada com espumas obtidas em C. As diferenças observadas nas curvas estão relacionadas com a anisotropia do material, verificada na caracterização da morfologia das espumas. Estas não demonstraram estruturas celulares iguais, assim a resposta à compressão era de esperar que ocorresse de forma diferente, como se verificou.

Nas curvas referentes ao ensaio A e B observa-se um ligeiro afastamento destas na região de densificação. Nesta fase grande parte das células já se encontram colapsadas, sendo que se inicia a compressão do próprio material de base provocando um aumento rápido da resistência. O desvio verificado pode dever-se à presença de imperfeições nas superfícies exteriores das amostras.

Resumidamente, as espumas produzidas a partir de PET provenientes de garrafas ou garrafões de água apresentam uma baixa ductilidade.

4.3.3 Ensaios de condutividade térmica

As espumas apresentam propriedades térmicas, elétricas e acústicas singulares, tal como condutividade térmica baixa, tornando estes materiais uma excelente escolha para isolamento térmico; perda dielétrica muito baixa, permitindo a transmissão de micro-ondas sem atenuação ou dispersão e uma boa capacidade de absorver som, adequando-os como materiais para redução do ruído. [50]

As propriedades físicas de um material com relevância a nível térmico são a condutividade térmica, o calor específico e a difusividade térmica. A condutividade térmica traduz a quantidade de calor transferido por unidade de tempo através de uma área unitária, quando um material é sujeito a um gradiente de temperatura. Quando se trata de materiais em que se pretende minimizar perdas de calor, são exigidos a estes valores de condutividade térmica baixos. O calor específico é definido como a quantidade de energia necessária para elevar uma massa unitária de um material por uma unidade de temperatura. A difusividade térmica expressa a velocidade com a qual o calor se propaga através de um material. [36][50]

Os resultados obtidos nos ensaios efetuados encontram-se na Tabela 7. Não foi possível realizar ensaios térmicos às espumas obtidas a menor pressão, ensaio C, pois dado ao seu comportamento frágil e quebradiço não se conseguiu dimensionar as amostras às dimensões necessárias.

Tabela 7 - Condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico obtido para as espumas nos ensaios A e B.

| Ensaio | Condutividade térmica (W/m·K) | Difusividade térmica (mm ² /s) | Calor específico (MJ/m ³ ·K) |
|--------|----------------------------------|--|--|
| A | 0,0756 | 0,378 | 0,200 |
| B | 0,0390 | 0,0729 | 0,537 |

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as espumas no ensaio A apresentam um valor de condutividade térmica superior ao ensaio B. O PET apresenta uma condutividade térmica entre 0,15 e 0,40 W/m·K a 23 °C [52]. Pela literatura, espumas de PET tendem apresentar uma condutividade térmica entre 0,034 a 0,047 W/m·K a 23 °C. Os valores obtidos encontram-se nesta ordem de grandeza.

5. Conclusão e Trabalho Futuro

Nesta dissertação foi proposto pela empresa LifePoly o desenvolvimento de uma espuma à base de PET reciclado. Tendo sido estudados os diferentes métodos de produção, neste trabalho adotou-se o processamento descontínuo, por lote, utilizando azoto como agente de expansão. Apesar de esta abordagem apresentar uma baixa produtividade é um processo bastante útil e com custos associados reduzidos para uma investigação inicial.

Na presente dissertação encontram-se descritas as técnicas experimentais e as técnicas utilizadas na caracterização da matéria-prima e do produto final, podendo ser utilizadas como orientação para trabalhos futuros.

A matéria-prima demonstrou ser um ponto fulcral no processo, visto que para a formação de espuma é necessário solubilizar o agente de expansão na matriz polimérica difundida. Os dois tipos de RPET cedidos pela empresa demonstraram ser ineficazes aquando da sua tentativa de formação de espuma. De modo a caracterizar os RPET utilizados recorreu-se às técnicas de DSC, DMA, FTIR e TGA.

Em RPETg verificou-se a presença da transição de primeira ordem na região de temperatura esperada e pela análise do espectro foi possível identificar as bandas características do PET. Assim, a presença de contaminações na amostra pode justificar a sua degradação com o aumento da temperatura. Em RPETp.i obtiveram-se duas temperaturas de transição vítrea e duas temperaturas de fusão sendo logo possível concluir da existência de outros componentes na sua constituição. Relativamente à análise de espectroscopia de infravermelho realizada, e comparando o espectro obtido com uma amostra de PVC, estes apresentam coerências nas bandas. No entanto pela técnica de TGA tal não se confirma. Apesar de não ser possível identificar os restantes componentes além do PET verificou-se a sua existência.

Nas condições em estudo verificou-se que a temperatura de formação de espuma apresenta uma grande influência nos resultados obtidos. De forma a garantir que todo o material polimérico se encontra fundido sem apresentar degradação aquando da despressurização os ensaios foram realizados a 300 °C estudando a influência da pressão de saturação.

Verificou-se que a pressão influencia a espessura do produto final, em que operando a uma maior pressão se obtém uma maior expansão. No entanto, é necessário ter em consideração que a massa de matéria-prima é um fator limitante. Neste trabalho fixou-se a massa de RPET, no futuro deve considerar-se fazer uma otimização neste parâmetro.

Por outro lado, verificou-se que a pressão influencia a textura das espumas. As espumas plásticas podem ser classificadas com base na rigidez da parede, neste trabalho as espumas obtidas

apresentaram uma estrutura rígida, dado às suas paredes não se colapsarem aquando pressionadas. Nos ensaios A e B obtiveram-se estruturas porosas de células fechadas, no ensaio C é possível a observação de células abertas à superfície. Os poros das espumas não apresentam a mesma dimensão e, tendencialmente o diâmetro diminui com a diminuição da pressão utilizada. Operando a uma maior pressão verificou-se que a distribuição dos diâmetros dos poros apresenta uma maior heterogeneidade.

Os materiais celulares apresentam uma resposta em três estágios quando sujeitos à compressão. Neste trabalho verificou-se que o primeiro estágio correspondente à elasticidade linear não se encontrou demarcado. A região de cedência plástica encontrou-se limitada pela deformação máxima de 43 % no ensaio C e 65 % no ensaio A e B com uma força de compressão máxima associada de 1,0 MPa e 2,1 MPa, respetivamente. No último estágio observou-se o esmagamento da amostra tornando o material mais compacto.

As espumas resultantes no ensaio A revelaram um valor superior de condutividade térmica comparativamente às espumas do ensaio B, a dimensão dos poros poderá influenciar este parâmetro.

O presente trabalho revela algumas limitações já descritas em termos da matéria-prima sendo importante, em trabalhos futuros, um estudo ao nível da origem de modo a conhecer os contaminantes presentes. O uso de material reciclado apresenta inúmeras vantagens, no entanto o modo de processamento anteriormente utilizado influencia as propriedades e características do material.

Como trabalhos futuros, além dos já mencionados seria importante compreender os motivos pelo qual não é possível operar com RPET facultado pela empresa, em que se iniciaria por um estudo da origem de possíveis contaminações e na avaliação de formas de os eliminar ou ultrapassar. O estudo da produção de componentes com geometrias definidas seguindo a via desenvolvida seria outro trabalho complementar ao estudo realizado nesta dissertação. Como referido a produção de espumas pode passar pela técnica de extrusão, seria uma mais-valia o estudo da produção por extrusão de placas, em que se poderia maquinar placas à forma desejada do cliente. Propõe-se ainda o estudo da adaptabilidade de espumas à base de PET em aplicações concretas.

Em conclusão, o trabalho efetuado foi de encontro aos objetivos delineados, contudo ainda existem várias fases e estudos a desenvolver até este conseguir alcançar a escala industrial.

6. Bibliografia

- [1] República Portuguesa, “Economia Circular,” 2018. [Online]. Available: <http://eco.nomia.pt/>.
- [2] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell, “An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 179–199, Feb. 2018.
- [3] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, “Plastics recycling: challenges and opportunities,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–26, Jul. 2009.
- [4] European Commission, “Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions: A European strategy for plastics in a circular economy,” *COM*, vol. 16, no. 1, 2018.
- [5] M. M. Fisher, “Plastics recycling,” in *Plastics and the environment*, John Wiley & Sons, 2003, pp. 563–617.
- [6] A. B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, 2nd ed. Presentice-Hall, 2000.
- [7] J. Rüter, “Polyesters,” in *Industrial Polymers Handbook*, E. S. Wilks, Ed. Wiley-VCH, 2001, pp. 314–338.
- [8] W. Romão, M. a. S. Spinacé, and M.-A. De Paoli, “Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem,” *Polímeros*, vol. 19, no. 2, pp. 121–132, 2009.
- [9] P. S. G. Krishnan and S. T. Kulkarni, “Polyester resins,” in *Polyesters and polyamides*, B. . Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, and B. Gupta, Eds. Woodhead Publishing in Textiles, 2008, p. 12.
- [10] “Structure of poly(ethylene terephthalate), PET.” [Online]. Available: <https://goo.gl/Tpx12E>. [Accessed: 01-Mar-2018].
- [11] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, Jul. 2005.
- [12] J. Scheirs, “Additives for the modification of PET,” in *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, J. Scheirs and T. E. Long, Eds. John Wiley & Sons, 2003.
- [13] Y. Du, J. Jiang, Y. Liang, T. Amari, and Y. Ozaki, “Chemometric resolution of ATR-IR spectra data for polycondensation reaction of bis(hydroxyethylterephthalate) with a combination of self-modeling curve resolution (SMCR) and local rank analysis,” *Analyst*, vol. 128, no. 11, p. 1320, Nov. 2003.
- [14] R. J. Crawford, “General Properties of Plastics,” in *Plastics Engineering*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, 1998.

- [15] J. A. Brydson, *Plastics Materials*, 6th ed. Butterworth-Heinemann, 1995.
- [16] "Global Polyethylene Terephthalate (PET) Resin Market," *Plastics Insight*, 2016. [Online]. Available: <https://www.plasticsinsight.com/global-pet-resin-market/>. [Accessed: 08-Mar-2018].
- [17] Petcore, "PET Profile," no. 1, pp. 1–4, 2010.
- [18] "Polyethylene terephthalate," 2017. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>. [Accessed: 08-Mar-2018].
- [19] D. E. Nikles and M. S. Farahat, "New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 1, pp. 13–30, Jan. 2005.
- [20] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, and A. E. ElMetwally, "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 53–64, 2016.
- [21] N. George and T. Kurian, "Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) Waste," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 37, pp. 14185–14198, 2014.
- [22] M. Biron, "Recycling," in *Industrial Applications of Renewable Plastics*, Elsevier, 2017, pp. 67–114.
- [23] J. Schiers, "Recycling of PET," in *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, 1998.
- [24] E. M. Krall *et al.*, "Controlled hydrogenative depolymerization of polyesters and polycarbonates catalyzed by ruthenium(ii) PNN pincer complexes," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 38, p. 4884, Apr. 2014.
- [25] J. L. Throne, *Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction*. 2004.
- [26] T. Rieckmann and S. Volker, "Poly(Ethylene Terephthalate) Polymerization - Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design," in *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, J. Scheirs and T. E. Long, Eds. John Wiley & Sons, 2003.
- [27] C. Benning, *Introduction in Polymeric Foams*. New York: Wiley-Interscience of John Wiley and Sons, 1969.
- [28] S.-T. Lee, "Introduction," in *Foam Extrusion*, S.-T. Lee, Ed. 2000.
- [29] L. Sorrentino and S. Iannace, "Nanocomposite Foams from High-Performance Thermoplastics," in *Polymer Nanocomposite Foams*, V. Mittal, Ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2014.
- [30] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, and V. Altstädt, "Microcellular to nanocellular polymer

- foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review,” *Eur. Polym. J.*, vol. 73, pp. 500–519, 2015.
- [31] M. Sauceau, J. Fages, A. Common, C. Nikitine, and E. Rodier, “New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 6, pp. 749–766, 2011.
- [32] S. V. Canevarolo, “Análise térmica dinâmica-mecânica,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, 2004, pp. 265–284.
- [33] J. do R. Matos and L. D. B. Machado, “Análise térmica - termogravimetria,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo: E, Artliber, 2004.
- [34] H. Zhong, Z. Xi, T. Liu, Z. Xu, and L. Zhao, “Integrated process of supercritical CO₂-assisted melt polycondensation modification and foaming of poly(ethylene terephthalate),” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 74, pp. 70–79, Feb. 2013.
- [35] L. Sorrentino, E. Di Maio, and S. Iannace, “Poly(ethylene terephthalate) Foams: Correlation Between the Polymer Properties and the Foaming Process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21116, pp. 27–35, 2010.
- [36] W. N. dos Santos, “Condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, 2004.
- [37] L. D. B. Machado and J. do R. Matos, “Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, A. E, Ed. São Paulo, 2004.
- [38] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 2nd ed. Canada, 2012.
- [39] PerkinElmer, *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. USA, 2008.
- [40] N. P. Lorandi, M. H. Odila Cioffi, and H. Ornaghi Jr, “Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos,” *Sci. Cum Ind.*, vol. 4, pp. 48–60, 2016.
- [41] S. Claro Neto, “DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III),” *Brazilian J. Therm. Anal.*, vol. 3, pp. 26–29, 2014.
- [42] Y. Kawano, “Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, A. E, Ed. São Paulo, 2004.
- [43] C. Liang and S. Krimm, “Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 3, pp. 554–574, 1959.
- [44] E. Cipriani, P. Bracco, S. M. Kurtz, L. Costa, and M. Zanetti, “In-vivo degradation of poly(carbonate-urethane) based spine implants,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 6, pp. 1225–1235, Jun. 2013.
- [45] R. R. Stromberg, S. Straus, and B. G. Achhammer, “Infrared Spectra of Thermally Degraded

- Poly(Vinyl Chloride},” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*., vol. 60, no. 2, 1958.
- [46] S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha, and A. K. Arof, “FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4–5, pp. 1237–1242, Apr. 2007.
- [47] G. M. Mamoor, W. Shahid, A. Mushtaq, U. Amjad, and U. Mehmood, “Recycling of mixed plastics waste containing polyethylene, polyvinylchloride and polyethylene terephthalate,” *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 16, no. 1, pp. 25–32, 2013.
- [48] K. Kulesza and K. German, “Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate),” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 67, no. 1, pp. 123–134, Mar. 2003.
- [49] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, and H. Yao, “Thermal degradation of PVC: A review,” *Waste Manag.*, vol. 48, pp. 300–314, 2016.
- [50] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular solids: Structure and Properties*, 2nd ed. USA: Cambridge Solid State Science Series, 1999.
- [51] L. B. Canto and L. A. Pessan, “Resistência à tração, flexão e compressão,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, 2004.
- [52] Professional Plastics, “Thermal Properties of Plastic Materials Material.” .